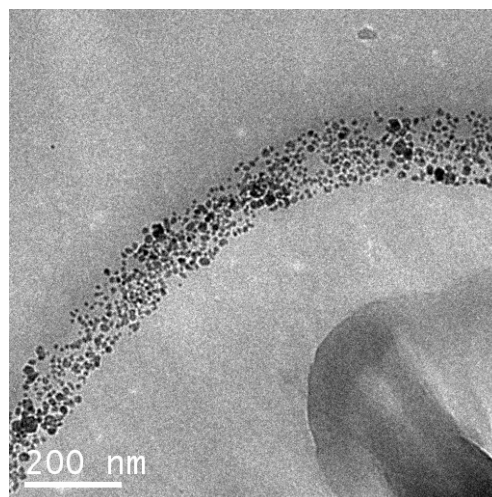
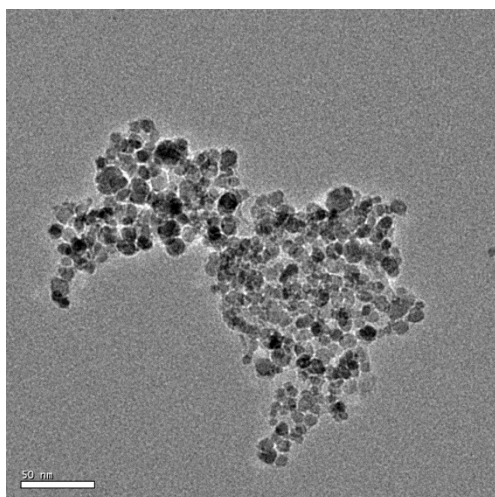


FACULTAT DE CIÈNCIES
LLICENCIATURA DE CIÈNCIES AMBIENTALS

Projecte de Final de Carrera

Curs 2011/2012

**Estudi del comportament de materials
nanoestructurats en el tractament d'aigües
contaminades amb arsènic.**



Autora: M^a Eulàlia Florensa Fuster
Director: Manuel Valiente Malmagro

Bellaterra, 3 de setembre de 2012

Les imatges de la portada corresponen a
l'observació en el TEM de nanopartícules de magnetita.

Aquest projecte ha estat imprès
en paper lliure de clor.

A en Gerard i tota la nostra família.

Agraïments

M'agradaria dedicar les següents línies a totes aquelles persones que d'una forma o altra han influenciat en mi i m'han ajudat a arribar fins aquí.

Primer de tot agrair als meus pares, Joan e Isabel, la seva dedicació cap a mi, els seus esforços econòmics i el seu recolzament incondicional en tot moment han fet possible la finalització dels meus estudis, la Llicenciatura de Ciències Ambientals, i gràcies a això m'he pogut embarcar en un projecte final que, sincerament m'ha portat molts maldecaps, però que gràcies a ells he après que és realment la investigació, la paciència, l'anàlisi de centenars de dades i el treball en equip.

En segon lloc moltes gràcies al Dr. Manuel Valiente, director executiu del GTS (Grup de Tècniques de Separació en Química) i director d'aquest projecte, per donar-me la possibilitat d'entrar a formar part d'aquest grup, confiar en mi per al desenvolupament d'aquest estudi i introduir-me en el món de la investigació i la recerca. Gràcies per haver-me donat l'oportunitat d'aprendre sense necessitat d'estudiar.

A tots els membres que componen el GTS: Pili, Olga, Angélica, Fran, Oriol i Gustavo, gràcies pel vostres coneixements en química i dels instruments quan he necessitat utilitzar-los; Montse Resina gràcies a tu i a les teves explicacions en les reunions de grup ara sé més que mai què significa "Qualitat" i pel temps invertit explicant-me com es calibraven les micropipetes; Montse Lopez i Cristina no hem tingut cap tipus de contacte químic, però tot i això gràcies per acollir-me; i també a totes aquelles persones que han passat pel LabA i han influenciat en mi d'una forma o altra: Viola, Klayna, Clayton, Helan, Liu i Thong. Moltíssimes gràcies a tots que heu fet que aquests mesos hagin passat volant.

Però en especial a Diego Morillo que, a pesar de que el mes de maig va deixar el grup, sempre hem estat en contacte a través de llargs i interminables emails i no tinc paraules per poder descriure i agrair la inestimable ajuda que m'ha brindat tots aquests mesos. Ajuda experimental, de coneixements i d'ànims en els moments que més ho he necessitat, ja que sense ell aquest projecte no seria una realitat. Gràcies per haver-me aguantat tots aquests mesos!

I com menysprear el suport rebut per la meva parella, en Gerard, sempre al meu costat, animant-me a seguir endavant i ajudant-me en tot el que fes falta, no deixant que m'enfonces i recordant-me sempre que no deixi les coses per l'últim moment. Gràcies, t'estimo!

*I finalment a totes vosaltres, **a totes vosaltres i al futbol americà**, les meves nenes gràcies per aquests 3 durs entrenaments per setmana i pels més 2 anys d'imatibilitat, que m'han ensenyat que és la constància, la determinació, l'esforç i el no rendir-se mai, valors que he aplicat a la vida diària i m'han portat fins aquí. Gràcies pels bon moments i les rialles, sou increïbles. Rookies Championship!*

Índex

1. Introducció	10
1.1. Els metalls	11
1.2. L'arsènic com a objecte d'estudi	11
1.2.1. Origen i característiques	11
1.2.2. Aplicacions i fonts d'emissió	12
1.2.3. Toxicitat	13
1.3. Mètodes convencionals per al tractament d'aigües contaminades	15
1.4. L'alternativa: nanomaterials	17
1.5. Nanopartícules de magnetita com a adsorbent d'arsènic en solució	18
2. Antecedents	19
3. Justificació	22
4. Objectius	24
5. Metodologia	26
5.1. Equips i reactius	27
5.1.1. Equips	27
5.1.2. Reactius	27
5.2. Tècniques analítiques	28
5.2.1. Espectrometria de Massa amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-MS)	28
5.2.2. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	30
5.3. Procediment experimental	31
5.3.1. Síntesis de nanopartícules de magnetita (SPION)	32
5.3.2. Caracterització de les nanopartícules de magnetita	33
5.3.3. Estudi d'adsorció d'arsènic en discontinu	34
5.3.3.1. Dependència del temps	34
5.3.3.2. Dependència del pH	34
5.3.3.3. Efecte de la concentració	35
5.3.3.4. Selectivitat i efecte de la presència de cations	35
5.3.3.5. Selectivitat i efecte de la presència de anions	35
5.3.4. Estudi de la cinètica d'adsorció en continu	36

5.3.4.1. Fixació de les nanopartícules sobre l'esponja de cel·lulosa .	36
5.3.4.2. Caracterització de les nanopartícules sobre l'esponja de cel·lulosa	38
5.3.4.3. Estudis d'adsorció	38
6. Resultats i discussió	40
6.1. Estudis d'adsorció de les nanopartícules de magnetita en discontinu	41
6.1.1. Caracterització de les nanopartícules de magnetita	41
6.1.2. Temps	42
6.1.3. pH	44
6.1.4. Efecte de la concentració	44
6.1.5. Selectivitat per la presència de cations	46
6.1.6. Selectivitat per la presència d'anions	47
6.2. Estudis d'adsorció de les nanopartícules de magnetita en continu	48
6.2.1. Caracterització de les nanopartícules de magnetita suportades en esponja	48
6.2.2. Cinètica d'adsorció de As(III) i AS(V)	49
6.2.3. Cinètica d'adsorció en presència d'interferents aniònics	50
6.2.4. Cinètica d'adsorció en presència d'interferents catiònics	51
7. Conclusions	53
8. Futures línies d'actuació	55
Annex	57

Índex de Figures

Figura 1.1. Comparativa de les diferents escales de longituds i exemples	17
Figura 5.1. Esquema típic d'una font de plasma on es pot veure les diferents parts de la formació del plasma. H és el camp magnètic oscil·lant	29
Figura 5.2. Recta de calibrat d'un ICP-MS	30
Figura 5.3. Esquema del funcionament d'un microscopi electrònic de transmissió	30
Figura 5.4. Procediment experimental seguit al laboratori	31
Figura 5.5. La dissolució canvia a marró fosc quan s'afegeix el Fe(III)	32
Figura 5.6. La dissolució canvia a negre amb l'addició de Fe(II)	32
Figura 5.7. Esponja en el seu estat original i després de ser triturada	36
Figura 5.8. Sistema utilitzat per polvoritzar l'SPION i pintar l'esponja tractada (a). Ampliació del nebulitzador (b)	37
Figura 5.9. Esponja abans i després de fixar l'SPION	38
Figura 5.10. En aquesta imatge es pot observar el sistema d'adsorció en columna: les dues columnes del duplicat, les dues bombes peristàltiques, les dissolucions inicials, el residu i la presa de mostres	39
Figura 6.1. Imatges preses amb el microscopi electrònic de transmissió. (a) Imatge en alta resolució de la grandària aproximada de les nanopartícules. L'escala representa 10nm. (b) Agregació de les nanopartícules. L'escala representa 50nm	42
Figura 6.2. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del temps per una dissolució d'arsènic de 100ppm	43
Figura 6.3. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de pH per una dissolució d'arsènic de 100ppm	44
Figura 6.4. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de diferents graus de concentració d'una dissolució d'arsènic	45
Figura 6.5. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de la concentració per una relació de 1:1 entre diferents cations i l'arsènic en dissolució	46
Figura 6.6. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de la concentració per una relació de 1:2 entre diferents cations i l'arsènic en dissolució	47
Figura 6.7. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del pH per diferents combinacions d'anions en una dissolució d'arsènic	48
Figura 6.8. Imatge presa amb el microscopi electrònic de transmissió. La part central de la imatge són les nanopartícules més disperses suportades sobre l'esponja. L'escala representa 200nm	49

Figura 6.9. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de AS(V) i AS(III) cadascun	50
Figura 6.10. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de AS(V) i AS(III) més una concentració de 0,25M de cada anió per cada ió d'arsènic	51
Figura 6.11. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(III) més una relació de concentració de 1:1 per cada catió	52
Figura 6.12. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(V) més una relació de concentració de 1:1 per cada catió	52

Índex de Taules

Taula 5.1. Reactius utilitzats en aquest projecte	28
Taula 5.2. Volums a afegir de cada espècie per elaborar el tampó a diferents pH. Valors per un volum total de 50ml	35
Taula 6.1. Efecte de la grandària de nanopartícules de magnetita en l'eficiència de l'eliminació d'arsènic	41
Taula 6.2. Concentracions i percentatges eliminats d'arsènic per SPION	43
Taula 6.3. Concentracions, capacitats d'adsorció i percentatges eliminats d'arsènic per l'SPION	45

1. INTRODUCCIÓ

1. Introducció.

Aquest primer capítol servirà per contextualitzar el present projecte e introduir la problemàtica de la contaminació d'efluents aquosos per metalls, en especial l'arsènic. A més a més, s'explicarà què és aquest món desconegut per molts de nosaltres com és la nanotecnologia, més específicament els nanomaterials i les seves aplicacions en el tractament d'aigües.

1.1. Els metalls.

La utilització dels metalls per la humanitat data des de temps immemorables. Durant la prehistòria l'home desenvolupà mètodes per extreure aquest tipus de material i transformar-lo en utensilis que després utilitzaven per la caça, cuina o com a ornaments personals. Per exemple, el coure al 4000 A.C. va convertir-se en el primer metall en extreure's, ja que fins llavors només els utilitzaven si el trobaven en estat pur en la natura, i 1000 anys més tard el descobriment de l'estany va dur a la fabricació del bronze, un aliatge d'aquests dos metalls, iniciant-se així l'etapa de la història anomenada com Edat de Bronze. A partir d'aquell moment es van anar descobrint i aïllant tots els metalls que es coneixen avui en dia.

La Revolució Industrial provocà la utilització massiva de metalls que tant necessaris es van fer en la fabricació de màquines de vapor, armament, distribució d'electricitat i la producció de molts altres articles. Des de llavors, s'han alliberat al medi grans quantitats de tot tipus de metalls provocant problemes de contaminació en el medi ambient i en la salut humana, tot i que les malalties produïdes per metalls es remunten a l'antiga Roma amb el saturnisme, on l'enverinament per plom era molt habitual (Albert, 1999).

En la taula periòdica es poden distingir tres tipus d'elements: els metalls, el no metalls i els metal·loides. Dels 118 elements que conté la taula 84 es classifiquen dins la categoria de metalls (Stoker et.al., 1981), 7 en la de metal·loides i 27 en la de no metalls. Degut a que el nombre d'elements metàl·lics és molt elevat, es lògic pensar que les possibilitats de contaminació són molt elevades. Però, tot i així, només una petita part dels metalls són considerats potencialment tòxics per la natura i les persones, encara que en quantitats adients són elements essencials per als éssers humans. Entre ells els que més destaquen són: plom, mercuri, cadmi, crom, arsènic, beril·li i seleni (Albert, 1999). Per això, aquest projecte es centrarà en l'arsènic com un dels elements que han de ser eliminats de les aigües, tant de les de consum com les del medi natural.

1.2. L'arsènic com a objecte d'estudi.

1.2.1. Origen i característiques.

Es coneix que cap al segle I, els grecs i el romans ja coneixien l'existència d'alguns compostos d'aquest element, com els sulfurs d'arsènic (AsS), i les seves propietats,

entre elles sabien dels seus efectes irritants, tòxics, corrosius i insecticides, però a més el van utilitzar molt en el camp de la medicina. Però no va ser fins el 1250 que Albert Magne va obtenir l'element en estat pur.

Aquest element és ubic a tota la natura i el podem trobar en qualsevol lloc: roques, sòl, aigua i aire com a element estructural i en dissolució, i en plantes i animals com a nutrient essencial en alguna reacció metabòlica o com a element associat a algunes proteïnes, és el que s'anomena un micronutrient (epa.gov). De forma natural, es situa l'arsènic en el lloc 53 d'abundància en el medi ambient. Pel que fa en termes de concentració mitjana en l'escorça terrestre hi ha 1.5 ppm, en aigua de mar 1.6 ppb, en el sòl de 1 - 10 ppm i a l'atmosfera hi ha traces d'aquest element (www.taulaperiodica.upc.edu).

L'arsènic es troba associat a molts minerals diferents i rarament es troba en estat lliure. El més corrent des de on es sòl extreure l'arsènic és la arsenopirita (AsFeS), però n'hi ha d'altres molt utilitzats com: l'orpiment (As₂S₃), el realgar (As₄S₄), la pirita arsenical (FeAs₂), la cobaltita (CoAsS) i la arsenolita (AsO₃) (www.uam.es).

Com a element, l'arsènic és un metal·loide situat en la tercera posició del grup 15 de la taula periòdica, el símbol del qual és As. El seu nom prové del llatí Arsenicum, el seu número atòmic és 33 i el seu pes és 74,92uma. A temperatura ambient (20°C i 1 atm) el seu estat és sòlid. En estat natural aquest element només té un isòtop estable l'As-75, els altres 29 isòtops són inestables amb períodes de semidesintegració que oscil·len entre 95,77ms l'As-66 i 80,3d l'As-73 (Table of nuclides).

L'As pot presentar-se en quatre estat d'oxidació diferents: -3, 0, +3 i +5. En medis reductors, els estats que més predominen són el -3 i +3, mentre que en ambients oxidants l'estat que hi preval és el +5 (sempre en forma d'oxoanions). Per tant en les aigües superficials predomina la reacció d'oxidació de arsenit a arseniat (ec 1),



mentre que en aigües reductores ocorre el procés invers (Doménech, 1995).

1.2.2. Aplicacions i fonts d'emissió.

Actualment, hi ha un gran ventall d'usos dels compostos d'arsènic. Té moltes aplicacions en diversos camps: en medicina; en indústria com a pigments en les pintures i en vidres especials; s'utilitza com a protector de la fusta; en pirotècnia; en bronzes; en bombetes LED; additius en aliatges de plom i llautó; Insecticida, herbicida i verins. A continuació s'exposen algunes aplicacions més concretes d'aquests compostos.

Degut a les seves propietats de semimetall, l'arsina (AsH_3) és utilitzat com a dopant en els microxips en el que la seva presència determina el grau de semiconductivitat, però és extremadament verinós i fa olor a all. Una altra aplicació en aquest sentit, l'arsenat de gal·li és un semiconductor que permet convertir l'electricitat en llum làser (www.taulaperiodica.upc.edu).

Alguns compostos s'han utilitzat com a insecticides agrícoles i raticides, es a dir, verins, entre els que es troben l'arsènic blanc o triòxid d'arsènic (As_2O_3), el verd parís o arseniat de calci ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), o l'arseniat de plom ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_4$). Els sulfurs com el realgar (As_4S_4) i l'orpiment (As_2S_3) s'usen com a colorants i en pirotècnia (www.uam.es).

La presència d'As en el medi es pot donar de forma natural degut a l'erosió dels minerals que contenen aquest element ja sigui per meteorització hídrica que dissol la roca, per l'activitat dels microorganismes, o per erupcions volcàniques; o degut a les activitats humanes.

La major part de l'As que hi ha a l'aigua i en el medi ambient prové de fonts antropogèniques. L'aplicació d'herbicides en els camps de conreu, els preservadors de la fusta, l'activitat industrial destinada a la fabricació de semiconductors, les fundicions de minerals com el coure, l'estany o el cobalt, els forns de les fàbriques que utilitzen carbó i els forns de les fàbriques de producció de vidres són les principals activitats humanes que fan augmentar més la concentració d'As en el medi i com a conseqüència s'accentua l'exposició humana a aquest element tòxic (Albert, 1999).

1.2.3. Toxicitat.

En el passat aquest element havia estat utilitzat com a agents d'intoxicació intencionada, més tard, a aquest problema se li va afegir les intoxicacions accidentals derivades del seu ús. L'aigua de consum i els aliments són les principals fonts d'exposició d'un organisme, a més, els compostos d'arsènic havien estat molt utilitzats en medicina i en veterinària, fet que accentuava l'exposició humana. Tot i que en medicina ha disminuït notablement la seva utilització, en veterinària la seva aplicació no ho ha fet.

Les principals vies d'entrada dels compostos arsenicals inorgànics es donen per inhalació, ingestió i a través de la pell. Tot i això la seva absorció és més difícil que els compostos liposolubles que continguin arsènic, com ara la lewisita (de naturalesa iònica) i els fenilarsenòxids, ja que la seva absorció per les membranes biològiques es veurà afavorida. Malgrat això, les formes orgàniques són molt menys nocives que les inorgàniques, per aquest motiu s'ingereixen grans quantitats de mariscs on les concentracions d'As poden oscil·lar entre 15,9 i 45,8 mg/Kg (Albert, 1999).

La magnitud de l'absorció d'As depèn del tipus de contacte, del tipus de compost, si es troba en solució o absorbit a les partícules, la grandària d'aquestes partícules i la quantitat introduïda, entre d'altres. L'absorció pulmonar és molt variable, del 30% en fumadors i fins el 60% en treballadors de fundicions. L'absorció digestiva és molt elevada pel que fa a arsenits (As(III)) i arsenats (As(V)) en dissolució, arribant al 95% i pel que fa a compostos orgànics aquest percentatge es troba entre el 75-85%. Per últim l'absorció dèrmica és molt poc important en comparació amb les altres vies, ja que els compostos inorgànics dissolts en aigua es poden arribar a absorbir al voltant del 1% (www.sertox.com.ar).

Un cop l'As ha estat absorbit per l'organisme es distribueix i es concentra en el leucocits i s'acumula en el fetge, els ronyons, els pulmons, el pèl, les dents, les ungles i la pell. Malgrat que l'eliminació dels elements inorgànics per part d'un organisme és bastant efectiva, hi ha una part que es bioacumula i en funció de la seva concentració i de l'estat d'oxidació, l'As provoca diversos efectes tòxics que s'han de saber per diagnosticar la intoxicació amb rapidesa i tractar-ho degudament. La major part de l'As inorgànic s'elimina per la orina i ho fa ràpidament quan l'As es biotransformat gràcies al procés de la metilació. Les formes orgàniques també s'eliminen a través de l'orina però sense cap tipus de transformació. La part d'As bioacumulada en els organismes participa en les reaccions orgàniques e interactua amb els components cel·lulars.

La toxicitat de l'As depèn del seu estat d'oxidació i dins el cos l'As(III) és oxidat a As(V), per tant, la toxicitat disminueix amb aquesta reacció. Però en els túbuls renals es donen les condicions necessàries per a que As(V) es redueixi a As(III) augmentant la toxicitat i els efectes en els ronyons.

Pel que fa a les interaccions metabòliques, l'As(V) sòl interaccionar amb els grups SH (un sofre i un hidrogen) dels aminoàcids que componen els enzims, intercanviant-se i provocant la inhibició d'alguns enzims. Aquesta és la interacció més important que es dona dels compostos d'arsènic amb els components cel·lulars. A més, també hi ha una interacció competitiva de l'arsenat amb els fosfats en la absorció tubular, s'ha postulat que l'arsènic podria substituir erròniament al fòsfor, degut a la seva semblança química, durant la síntesis dels àcids nucleics i causa unions dèbils en l'ADN, tot i que això encara no ha estat comprovat. Un altre procés de competitivitat amb el fosfat és el procés de formació de l'ATP, l'arseniat reemplaça els fosfats en els esters per donar arsenil-ADP, el qual és inestable i es degrada ràpidament.

Els efectes de la intoxicació per As(V) a llarg termini són els que més interessin, l'acció de l'As sobre l'ADN polimerasa I i per tant la inhibició de la síntesis d'ADN i ARN, així com la seva acció antimitòtica en els teixits i cèl·lules amb una elevada capacitat de creixement (Albert, 1999).

A continuació s'exposen els efectes de la toxicitat de l'As en els essers vius (Albert,1999).

- Efectes aguts: deguts a la ingestió accidental o voluntària.
 - a) Dany gastrointestinal amb dolors, vòmits i diarrea.
 - b) Vasodilatació i hiperèmia, provoquen una baixada de la pressió sanguínia i, ocasionalment, pot conduir al shock.
 - c) Dany renal.
 - d) Depressió i, potencialment, paràlisi de la respiració que freqüentment causa la mort.
 - e) Pèrdua de moviments voluntaris i paràlisi d'origen central.
 - f) Hipotèrmia.
 - g) Contraccions musculars.
 - h) Anormalitats cardíques.
- Efectes crònics: deguts a la exposició ocupacional o ambiental.
 - a) De tipus general.
 - Canvi en el balanç d'electròlits per la pèrdua de líquids de la sang cap als teixits i el tracte gastrointestinal.
 - Caiguda en el recompte de leucòcits i, ocasionalment, anèmia aplàstica.
 - Inflamació dels ulls i el tracte gastrointestinal.
 - Pèrdua de pes.
 - Dany hepàtic.
 - Diversos tipus de dermatosi.
 - Alteracions sensorials i neuritis perifèrica.
 - Estries blanques a les ungles.
 - Isquèmia de miocardi.
 - Malalties vasculars perifèriques.
 - b) Carcinogènesis: càncer de pell, pulmó, fetge i gastrointestinal.
 - c) Mutagènesis: les mutacions són responsables de trastorns metabòlics, envelliment prematur, mort fetal o perinatal, esterilitat, anomalies congènites transmissibles, etc.
 - d) Teratogènesis: consisteix en una alteració estructural i funcional en el desenvolupament del fetus que impedeix que es formi amb normalitat. En casos extrems comporta la mort de l'embrió.

1.3. Mètodes convencionals per al tractament d'aigües contaminades.

Qualsevol tipus d'aigua abans de ser enviada a la xarxa per al consum, passa per un procés de potabilització. De la mateixa manera, qualsevol tipus d'aigua abans de ser abocada al medi natural passa per un procés de depuració, ja sigui aigua urbana o industrial, per evitar contaminacions i la pèrdua de qualitat ambiental en les aigües naturals derivat de les activitats antropogèniques.

Existeix una sèrie de mètodes que serveixen per tractar aigües contaminades amb espècies tòxiques, com els metalls, i components que es troben fora dels límits admissibles per la llei, eliminant o reduint al mínim possible les seves concentracions amb les millors tècniques disponibles. Dins d'aquestes tècniques, les més utilitzades per reduir els metalls o metal·loides són:

- Intercanvi iònic. L'aigua contaminada passa a través d'una resina que conté una sèrie d'ions acceptables per una aigua, en la qual s'intercanvien amb els ions indesitjables de la solució i s'eliminen. La quantitat d'ions que es cedeixen amb els que accepta la resina són equivalents. La resina té un esquelet amb una infinitat de llocs d'intercanvi, és com un ió de mida gran carregat elèctricament per retenir ions de càrrega oposada. En el cas dels metalls (ió positiu) la resina se'n diu aniònica i s'intercanvien OH^- (Martí, 2000).
- Osmosi inversa. L'osmosi com a tal és un procés en el qual l'aigua travessa una membrana semipermeable des d'una solució amb un grau de concentració de solut menor a una de major, fins que les dues s'igualen. La membrana reté els elements dissolts, els col·loides i bacteris i només es permeable a l'aigua. Per tant, l'osmosi inversa és el mateix procés explicat en les línies superiors però amb l'aplicació d'una pressió superior a la pressió osmòtica en la solució més concentrada es possible que l'aigua travessi la membrana cap a la solució menys concentrada (Martí, 2000).
- Ultrafiltració. La ultrafiltració i la microfiltració s'utilitzen per la obtenció d'aigua potable, ja que necessita una camp de pressió menor que la osmosi inversa. La microfiltració té un diàmetre de porus de membrana entre 0,1 i 0,001 μm . En la ultrafiltració el diàmetre de porus està comprès entre 10 i 0,1 μm . Amb aquestes grandàries de porus és possible retenir micel·les, partícules en suspensió, col·loides i, fins i tot bacteris i virus. Una membrana de diàmetre de porus de 0,2 μm es donen retencions apreciables de metalls com a conseqüència de la seva complexació amb els grups carboxil i fenòlic dels àcids fúlvics i húmics en aigües naturals (Martí, 2000).
- Precipitació química. Mitjançant un reactiu un element soluble indesitjable es converteix en insoluble, formant una sal i precipitant. En el cas dels metalls es solen precipitar en hidròxids o inclús hidrocarbonats, però per a que precipiti és necessari que hi hagi un pH òptim per a que la constant de solubilitat sigui màxima (cidta.usal.es).
- Adsorció. És un procés fisicoquímic que consisteix en un sòlid porós a nivell de nanoporus en el qual els ions o molècules queden retinguts superficialment. La retenció es dona per diversos tipus de força en depenent del tipus de adsorbent i adsorbit. Aquestes forces són dues, en la fisioadsorció la retenció es dona gràcies a les forces de Van der Waals i en la quimioadsorció la retenció es deguda a un intercanvi d'electrons (Martí, 2000).

- Evaporació. Amb aquesta tècnica es pretén evaporar l'aigua d'una solució contaminada portant-la fins l'ebullició, recollint aigua pura per una banda i les restes del material dissolt que hi havia per una altra.

1.4. L'alternativa: nanomaterials.

Serena 2010, defineix la nanotecnologia com la investigació científica i el desenvolupament tecnològic que permeten entendre, a nivell atòmic i molecular, tots els fenòmens que ocorren en la nanoescala, amb el fi d'utilitzar aquest coneixement per crear estructures, materials, dispositius i sistemes de complexitat creixent que tinguin noves propietats i realitzin noves funcions donada la petita grandària dels seus components.

La nanotecnologia és una ciència de recent aparició la qual ha patit un "boom" molt important des de l'any 1991 quan S. Iijima va descobrir els nanotubs de carboni, però al llarg dels anys 80 es van anar acumulant coneixements sobre el nanomom gràcies a noves tècniques per observar-lo i modificar-lo, les quals van permetre aquest desenvolupament. El nanomom o nanoescala comprèn longituds entre els 0,1 i 100 nm. El prefix "nano" s'utilitza en el Sistema Internacional per definir longituds de 10^{-9} , equivalent a la mil·lionèsima part d'un metre o la mil·lèsima part d'una micra ($1\text{nm} = 0,000000001\text{m} = 10^{-9}\text{m} = 0,001\mu\text{m}$).

La Figura 1 mostra una comparativa entre les diferents escales, des de el mon macroscòpic, el que es pot veure a simple vista, fins el nanomom on l'element més petit és l'àtom.

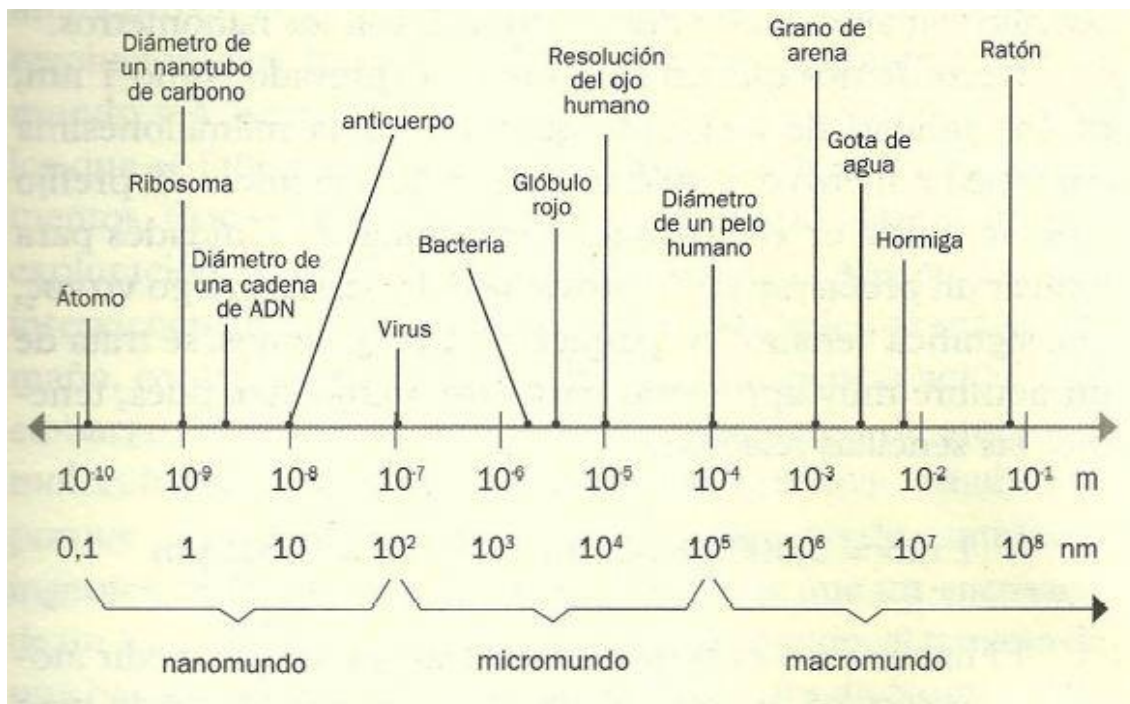


Figura 1.1. Comparativa de les diferents escales de longituds i exemples. Font: Serena,2010.

Aquest gran interès per les coses del nanomón prové del fet que un mateix material no posseeix les mateixes propietats en la seva forma macroscòpica i, a més, apareixen noves propietats i es comporten de forma diferent. Una de les conseqüències que més importància té és l'augment de la superfície relativa al disminuir la seva grandària. Aquest simple fet fa que canviïn algunes de les seves propietats, com ara la reactivitat química que depèn de la grandària i augmenta com més petita sigui la partícula. Per tant, la manipulació de la matèria a aquesta escala serviria per crear sistemes, materials i aparells amb uns propietats úniques.

Una de les aplicacions d'aquesta innovadora tecnologia són els nanomaterials, amb un àmbit molt ampli d'aplicacions com l'automoció, catalitzadors, pintures o membranes per la dessalinització de l'aigua. Dins els nanomaterials, el present projecte es centrarà en nanopartícules, agrupacions d'àtoms de grandària nanomètrica. Poden presentar-se en una multitud de formes com ara en forma de pols, dipositades sobre una superfície o en una dispersió col·loïdal (Serena, 2010).

1.5. Nanopartícules de magnetita com a adsorbent d'arsènic en solució.

Les nanopartícules magnètiques d'òxid de ferro són una alternativa amb molt de pes per als mètodes convencionals de tractament de substàncies contaminants en solucions aquoses. Es solen presentar en forma de ferrofluids on les nanopartícules magnètiques col·loïdals es troben disperses i estabilitzades en un líquid portador i presenten propietats de fluid i magnètiques (García et.al., 2003).

Existeixen 16 tipus diferents d'òxids de ferro, entre òxids i hidròxids, però només la magnetita (Fe_3O_4) i la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tenen les propietats magnètiques adequades com per considerar-los òptims per l'absorció de cations metàl·lics. A més aquests són els més estudiats en aquest camp i la capacitat d'adsorció per qualsevol tipus de catió metàl·lic és superior en la magnetita que en la maghemita, per tant, es va elegir la magnetita com a formador de les nanopartícules en l'estudi.

La magnetita és un mineral ferromagnètic de color negre que conté una mescla de Fe^{2+} i Fe^{3+} (Cornell et.al., 1996). S'obtenen fàcilment al laboratori mitjançant una síntesi per coprecipitació i en la qual la grandària de les nanopartícules es troba rondant els 10nm (Uheida et.al., 2005). Aquesta dimensió proporciona un augment de l'àrea específica de contacte així com un augment dels llocs d'absorció.

2. ANTECEDENTS

2. Antecedents.

Les nanopartícules, en general, no són solament una invenció artificial provinent de l'estudi dels nanomaterials per crear elements minúsculs que puguin tenir utilitat per l'esser humà i la vida quotidiana, ja sigui per al tractament d'aigües contaminades o per qualsevol objecte utilitzat diàriament, com ara un ordinador.

Així, de forma natural les nanopartícules formen part de la naturalesa trobant-se en el medi natural ja sigui en forma de sòlid, líquid o gas. A l'atmosfera, tothom pot apreciar la pols acumulada en els mobles de les partícules que es troben en suspensió, tot i això, dia a dia respirem milers de partícules d'una mida no visible a simple vista o a contrallum com la pols. A la hidrosfera, els recursos hídrics també acumulen una gran part de nanopartícules produïdes per processos geoquímics (abiòtics) i biogeoquímics (biòtics), així com les formades com a conseqüència de l'activitat humana en aquests ambients.

L'interès en les nanopartícules rau en el fet de les seves propietats i del seu especial comportament degut a la seva grandària. Per exemple, les nanopartícules sintètiques d'òxids de ferro tenen moltes aplicacions industrials, però la seva aplicació prové de la observació de la natura que des de fa milions d'anys produeix les seves pròpies nanopartícules d'òxids de ferro, les quals actuen com a transportadores d'elements i compostos a llargues distàncies a través de les aigües subterrànies i superficials. A més tenen una especial contribució als processos dinàmics del medi ambient com la gènesi del sòl o la qualitat de l'aigua.

Investigadors estan estudiant el rol en la contribució que tenen aquestes nanopartícules naturals com a auxiliars en els processos naturals com ara adsorbents de diversos contaminants i de metalls, així com la seva immobilització, la seva actuació com a catalitzadors o transformadors de components orgànics. D'aquests processos els òxids de ferro hi participen en tots i, per tant, són els que s'han merescut l'interès per aplicar les seves característiques a les problemàtiques que afecten el medi ambient provocat per les activitats humanes. Els òxids de ferro es troben en pràcticament tots els sistemes, tant en el sòl com en l'aigua, ja que el ferro i l'oxigen són dos dels elements més abundants en l'escorça terrestre (Wigginton et.al., 2007).

Aquesta és la base en la que s'està treballant per trobar una nova via més efectiva per la remediació de sistemes principalment aquàtics. Per això molts autors treballen en optimitzar les propietats i característiques d'aquest material per utilitzar-lo per aquest fi. Entre ells Mayo et.al. (2007) han treballat amb diferents tipus de grandària de nanopartícula, entre 12 i 300nm, per estudiar quina és la grandària més efectiva per adsorbir l'arsènic. En aquest cas els òxids de ferro amb una capacitat d'adsorció més elevada enfront l'arsènic són les que tenien 12nm. L'arsènic és el metal·loide més estudiat, per tenir una gran afinitat amb els òxids de ferro.

L'arsènic és un tòxic amb diversos efectes aguts i crònics que fan que moltes institucions i administracions estatals estiguin immerses en disminuir constantment els límits de concentració màxima legals. Així el Reial Decret 140/2003, del 7 de febrer per el que s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà, limitava la concentració màxima d'arsènic en aigua de consum en 50µg/L per al 30/12/2003, data a partir de la qual el límit es situava en 10µg/L (veure annex).

Aquesta disminució en la normativa provoca que cada vegada s'investigui en tècniques i materials més eficients per a que l'aigua potable compleixi amb aquesta normativa vigent. Entre ells els òxids de ferro, formen part de la millora dels mètodes tradicionals.

3. JUSTIFICACIÓ

3. Justificació.

L'arsènic és un element químic el qual es pot trobar en dissolució a les aigües, tant subterrànies com superficials. Tal i com s'ha vist en els apartats anteriors, està subjecte a la legislació cada vegada més restrictiva pel qual són necessàries el desenvolupament de noves tècniques de tractament que assoleixin els límits que indiquen les regulacions. Però també té una gran varietat d'efectes sobre la salut de les persones, ja siguin crònics o aguts i si l'exposició ha estat puntual o a llarg termini.

La seva eliminació és d'especial interès ja que moltes parts del món tenen problemes d'elevades concentracions d'arsènic, tant en les aigües de consum com en les subterrànies, que en molts llocs abasten a la població. Per això complir la normativa i minimitzar els impactes sobre la flora, la fauna i la salut humana és de vital importància.

L' SPION, com ja s'ha vist en el primer apartat tenen una longitud mitjana de 10nm, aquesta dimensió provoca un augment considerable de la superfície específica. Per tant, aquesta tecnologia ofereix bones qualitats per utilitzar-lo com a adsorbent en el tractament d'aigües contaminades, ja que l'arsènic, o qualsevol altre metall, tindria molta més superfície per interaccionar amb el nanomaterial i d'altra banda, gràcies a les seves propietats magnètiques, podria separar-se i ser eliminat de l'aigua de forma molt eficient.

4. OBJECTIUS

4. Objectius.

Els objectius d'aquest treball es centren en desenvolupar els fonaments d'una tècnica de tractament d'aigües en fase experimental encaminada a l'eliminació d'elements contaminants en dissolució com els metalls tòxics. El material principal d'aquest possible tractament és la utilització de nanopartícules de magnetita, també anomenades SPION (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles), per tant l'objectiu general estarà encaminat a estudiar l'adsorció d'arsènic en aigües contaminades amb aquest metall.

Per aconseguir aquest objectiu principal, a continuació es defineixen els objectius específics:

- Síntesis i caracterització de SPION.
- Estudis d'adsorció en discontinu d'una dissolució conjunta de As(III) i As(V) i comparació dels resultats de les capacitats d'adsorció amb el treball previ realitzat per Diego Morillo, doctorand del Programa de Química.
- Estudi bàsic del temps i el pH òptim d'adsorció, així com un estudi de la capacitat màxima d'adsorció analitzant l'efecte de diferents concentracions sobre l'SPION.
- Estudi de la selectivitat de l'adsorció d'arsènic mitjançant l'efecte de la presència de cations i anions en la solució a tractar sobre la capacitat d'adsorció del SPION d'una mescla dels ions As(III) i As(V) en dissolució.

Un cop acabada aquesta primera part en discontinu, l'estudi s'encaminarà a determinar adsorcions en continu mitjançant columnes en les que l'SPION es presentarà suportat sobre una esponja de cel·lulosa per millorar la desagregació. Per tant, els objectius específics d'aquesta part són:

- Estudi de la cinètica d'adsorció de l'SPION utilitzant dissolucions As(III) i As(V) per separat.
- De la mateixa manera que en l'estudi discontinu, es realitzarà un estudi de l'efecte de la presència de cations i anions per cada valència de l'As.

5. METODOLOGIA

5. Metodologia.

A continuació s'exposa la metodologia utilitzada al llarg d'aquests mesos que porten a l'obtenció de les dades que s'estudiaran en el pròxim apartat. En primer lloc, es detallen els equips i reactius utilitzats en el procés experimental per poder obtenir les mostres objecte d'estudi. Seguidament es mostrarà la metodologia que s'ha seguit en aquest projecte, així com l'explicació del procediment experimental que l'acompanya i, finalment, es descriuran les tècniques analítiques emprades per la caracterització de les nanopartícules de magnetita, en dissolució i suportades en esponja, i també per l'obtenció de les dades d'adsorció de les espècies d'arsènic.

5.1. Equips i reactius.

5.1.1. Equips.

La següent llista és una recopilació de tots els equips, utilitzats al llarg d'aquest projecte:

- Agitador magnètic amb termòstat, SBS instruments.
- Agitador rotatori, model ABT-4, SBS instruments.
- Balança analítica, model SBS-21, Scaltec (Alemanya).
- Bomba peristàltica, model minipuls 3, Gilson (França)
- Campana d'extracció, model C1500, Burdinola (Espanya)
- Centrifugadora i rotor angular RT 018, model Digiten CE 07, Alresa (Espanya)
- Espectrometria de Massa amb un Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-MS), XSeries 2, Thermo Scientifics (UK).
- Microones, model MARS 5, CEM SERVICE (França).
- Micropipetes: Transferpette S 0.5-5ml i Biohit 100-1000µL.
- Microscopi electrònic de transmissió (TEM), model JEM-2011, JEOL (Japó).
- Molinet de café, model MO-3250, Orbegozo (Espanya).
- pH-metre, model MICROPH 2001, Crison (Espanya).

5.1.2. Reactius.

La taula 5.1. mostra un recull de tots els reactius utilitzats, sòlids o líquids, per l'elaboració de les diferents dissolucions utilitzades al llarg d'aquest estudi, així com per la síntesi de les nanopartícules de magnetita.

Taula 5.1. Reactius utilitzats en aquest projecte. Font: Elaboració pròpia.

Reactiu	Formula química	Puresa	Marca	País
Acetat sòdic trihidratat	$\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%	Panreac	Espanya
Àcid acètic	CH_3COOH	96%	Panreac	Espanya
Àcid clorhídric	HCl	38%	Panreac	Espanya
Amoníac	NH_3	30%	Panreac	Espanya
Clorur d'amoni	NH_4Cl	99.5%	Panreac	Espanya
Clorur de ferro (III) hexahidratat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Sigma-Aldrich	Alemania
Clorur de ferro (II) tetrahidratat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>99.0%	Sigma-Aldrich	Alemania
Fosfat sòdic	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Sigma-Aldrich	Alemania
Hidrògenarsenat sòdic heptahidratat (Àcid arsènic)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich	Alemania
Hidròxid de tetrametilamoni	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$	25%	Fluka	USA
Metaarsenit sòdic	AsNaO_2	98%	Sigma-Aldrich	Alemania
Nitrat d'amoni	NH_4NO_3	99%	Panreac	Espanya
Nitrat de coure (II) trihidratat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99-103%	Panreac	Espanya
Nitrat de níquel (II) hexahidratat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Panreac	Espanya
Nitrat de zinc hexahidratat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98-102%	Panreac	Espanya
Sulfat potàssic	K_2SO_4	99%	Panreac	Espanya

5.2. Tècniques analítiques.

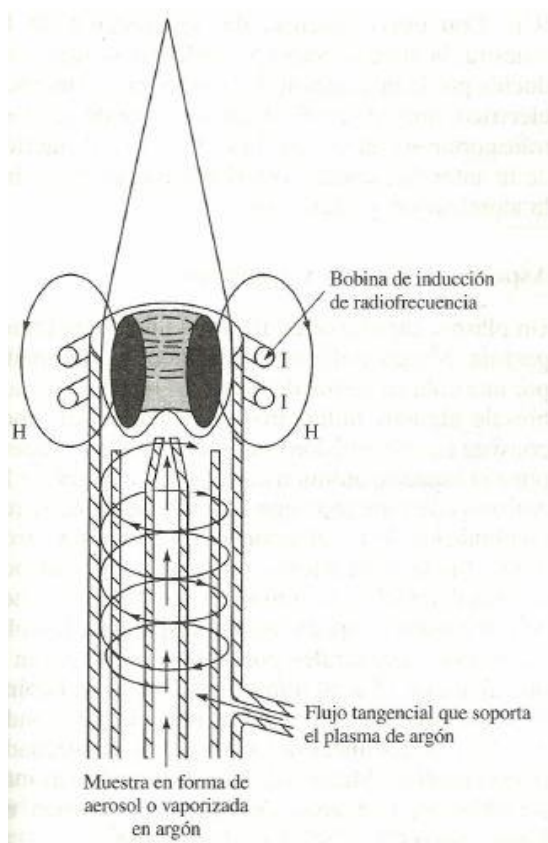
A continuació es descriuen les tècniques analítiques més rellevants utilitzades en l'anàlisi de les mostres extretes dels experiments anteriorment desenvolupats, com són: l'espectrometria de massa amb plasma d'acoblament inductiu, ICP-MS, emprat en la determinació dels ions lliures en dissolució després de les adsorpcions, i la microscòpia electrònica de transmissió, TEM, emprat en la caracterització de les nanopartícules.

5.2.1. Espectrometria de Massa amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-MS).

L'ICP-MS és una tècnica espectroscòpia atòmica i és la principal tècnica analítica utilitzada per determinar les condicions òptimes d'arsorció de l'SPION i de la determinació de la seva capacitat d'absorció en diferents condicions a partir de les mostres recollides en les diferents etapes del procediment experimental. Així s'ha comptabilitzat la quantitat d'arsènic present en les mostres i la possible presència de ferro provinent de l'SPION.

L'espectrometria de masses és una tècnica analítica molt sensible que aporta informació qualitativa d'una molècula com la massa molecular, la composició

elemental o distribució isotòpica, i informació quantitativa. La mesura es duu a terme gràcies a la ionització que pateix una mostra aquosa per donar ions en fase gasosa i, a partir de la relació massa/càrrega dels ions, s'obté la informació que es necessita. La font d'ionització que s'utilitza en aquest cas, ICP-MS, es tracta d'un plasma acoblat inductivament (sct.uab.cat).



El plasma és una mescla gasosa conductora de l'electricitat que conté una concentració significativa de cations i electrons on la càrrega neta s'aproxima a zero (Skoog et.al. 2001). El plasma d'argó és el més àmpliament utilitzat i el que posseeix aquesta tècnica d'anàlisi. La ionització de l'argó es produeix a partir d'una espurna generada per una bobina tesla, els ions i electrons resultants interaccionen amb el camp magnètic oscil·lant, produït per una bobina d'inducció, que els fa girar circularment (figura 5.1.). En condicions estables, aquest plasma pot arribar a una temperatura de 10000°K, per tant és necessari un aïllament extern que s'aconsegueix amb un flux tangencial d'argó i que refreda les parets inferiors del tub central (Skoog et.al. 2001).

Figura 5.1. Esquema típic d'una font de plasma on es pot veure les diferents parts de la formació del plasma. H és el camp magnètic oscil·lant. **Font:** Skoog et.al. 2001.

La mostra per al seu anàlisi es introduïda en el plasma d'argó mitjançant un nebulitzador (com el de la figura 5.8.), en el qual la mostra es aspirada i dividida en gotes diminutes que després seran introduïdes en el plasma per la ionització de les partícules.

Gràcies a la elevada sensibilitat de la espectrometria de masses fa que la tècnica del ICP-MS tingui uns límits de detecció baixos per la majoria d'elements. Per deteccions quantitatives es necessari un calibrat en el que es representa el quocient entre la concentració de l'analit respecte el valor de la concentració del patró intern en funció de la concentració de l'analit (veure figura 5.2.). Amb aquest patró intern el que es pretén és compensar la pèrdua de l'analit d'interès durant el procés d'anàlisi, per tant qualsevol variació en la senyal del patró intern, l'analit es veurà afectat de la mateixa manera i la variació es veurà corregida.

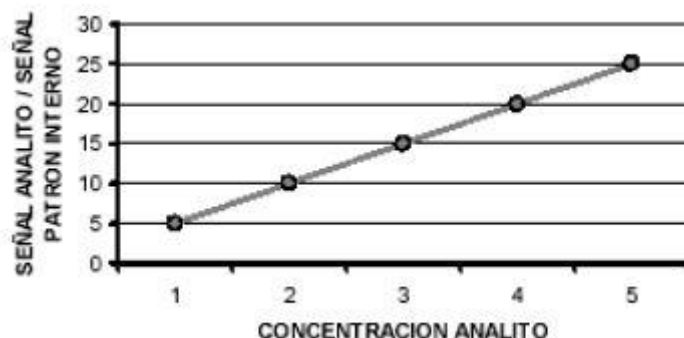


Figura 5.2. Recta de calibrat d'un ICP-MS.

5.2.2. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM).

La microscòpia electrònica de transmissió utilitza un feix d'electrons originada per un filament de wolfram per visualitzar imatges d'objectes fins una resolució de 0,2nm. El feix d'electrons té una densitat de corrent uniforme amb una energia entre els 100 i 200KeV (www.ua.es) i és accelerat i dirigit cap a la mostra en condicions de buit, mitjançant unes lents electromagnètiques fent-lo contactar amb la mostra (www.urv.cat). La interacció dels electrons amb la mostra produeix una sèrie de fenòmens que permeten obtenir informació sobre la naturalesa de la mostra, per exemple les variacions en la transmissió/dispersió que permetran veure imatges de la mostra, la difracció permetrà obtenir informació sobre l'estructura cristal·lina i l'emissió de raig X, característics de cada element, permetrà conèixer la composició elemental de la mostra (www.ua.es). Aquestes interaccions són recollides per una placa de fòsfor connectada amb un sistema electrònic on es podrà veure mitjançant una pantalla les imatges i dades recollides.

A la figura 5.3. es pot observar un TEM i el seu esquema de funcionament en el buit. A la part superior s'hi troba la font d'emissió d'electrons, al llarg del microscopi les diferents lents electromagnètiques i, sota la primera lent, la mostra a observar. A la part inferior hi ha la placa de fòsfor fosforescent.

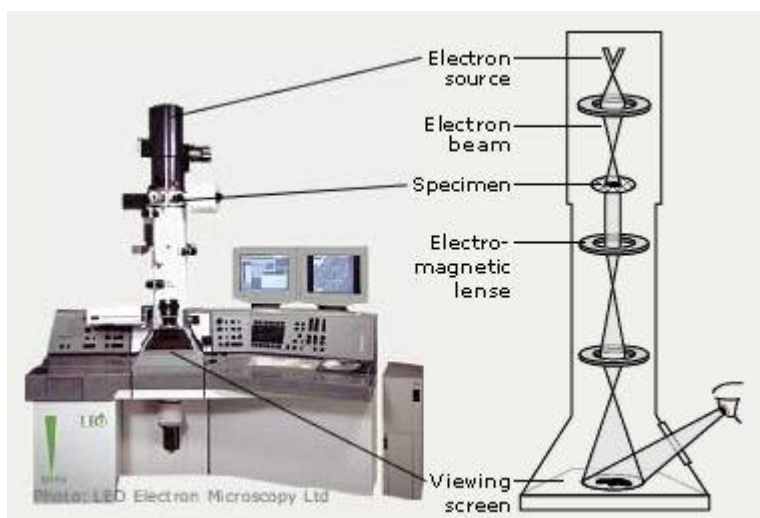


Figura 5.3. Esquema del funcionament d'un microscopi electrònic de transmissió. Font: www.nobelprize.org

5.3. Procediment experimental.

En els següents subapartats es mostra una explicació detallada de les diferents etapes que s'han seguit en els diferents experiments. Aquestes es poden visualitzar en l'esquema de la figura 5.4.

El procés s'inicia amb la síntesi del material adsorbent, les nanopartícules de magnetita. Un cop sintetitzades es caracteritzen utilitzant un microscopi electrònic de transmissió. Amb aquest nanomaterial es faran diversos estudis per definir el pH i el temps òptim d'adsorció, així com l'efecte sobre les nanopartícules de diferents concentracions de adsorbat. A més, es farà un estudi dels efectes de possibles interferents aniònics o catiònics que es podrien trobar en les aigües naturals.

Finalment, es pretén disminuir el cert grau d'agregació que presenten les nanopartícules impregnant-les en una esponja sintètica que prèviament s'ha triturat, per així augmentar la capacitat d'adsorció que es perd amb l'agregació. Quan s'ha aconseguit immobilitzar-les, s'estudiarà la seva cinètica d'adsorció.

Un cop finalitzada tota la part experimental es procedirà a l'anàlisi de les mostres recollides mitjançant una espectrometria de massa amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS).

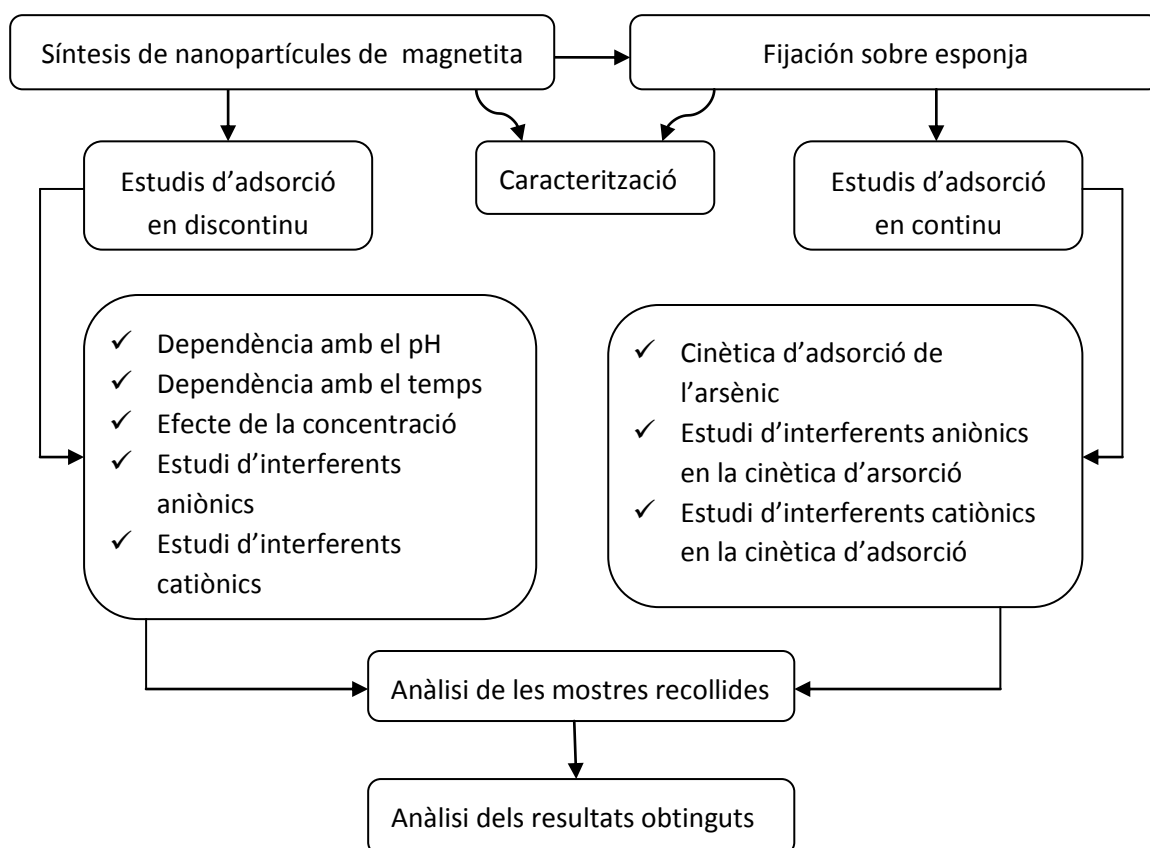


Figura 5.4. Procediment experimental seguit al laboratori. **Font:** Elaboració pròpia.

5.3.1. Síntesis de nanopartícules de magnetita (SPION).

El procediment seguit per la síntesis d'aquestes nanopartícules inclou una tècnica coneguda per molts autors (García et.al., 2003 i Sen et.al., 2006). Aquesta tècnica més detallada, amb algunes modificacions importants respecte la bibliografia i amb tots els passos a seguir, va ser facilitada pel Grup de Tècniques de Separació en química (GTS) on el Dr. Manuel Valiente és el director executiu.

A continuació s'enumeren els diferents passos a seguir per la síntesis de SPION:

1. Es posa a desoxigenar amb nitrogen gas (N_2) una dissolució de NH_4OH a una concentració 0.7M.
2. 30 minuts després d'iniciar la desoxigenació es comença a escalfar la dissolució de NH_4OH fins als $70^\circ C$. Aquesta temperatura s'haurà de mantenir més o menys constant al llarg de la síntesis. Mentre s'escalfa es posa a desoxigenar uns 12 ml HCl 0.2M per, posteriorment, afegir 3.24g de clorur de ferro (III).
3. Quan la dissolució de NH_4OH ha arribat als $70^\circ C$, s'afegeix la dissolució de $Fe(III)$ i s'observa com la dissolució canvia immediatament a un color marró fosc (figura 5.5.). A més s'hi posa un agitador magnètic per mantenir la dissolució en moviment a unes 100-200 rpm i que es mantindrà fins que finalitzi el procés.
4. Després d'abocar el Fe^{3+} es deixa reaccionar durant uns 30 minuts i, llavors, s'afegeix directament 1.22g de clorur de ferro (II), proporcionant una relació molar 2:1 de $Fe(III):Fe(II)$, i s'observa com el color de la dissolució canvia a negre (figura 5.6.). S'afegeix directament el $Fe(II)$ per evitar una possible reacció d'oxidació prèvia de $Fe(II)$ a $Fe(III)$.



Figura 5.5. La dissolució canvia a marró fosc quan s'afegeix el $Fe(III)$.

Font: Elaboració pròpia.



Figura 5.6. La dissolució canvia a negre amb l'adició de $Fe(II)$. **Font:**

Elaboració pròpia.

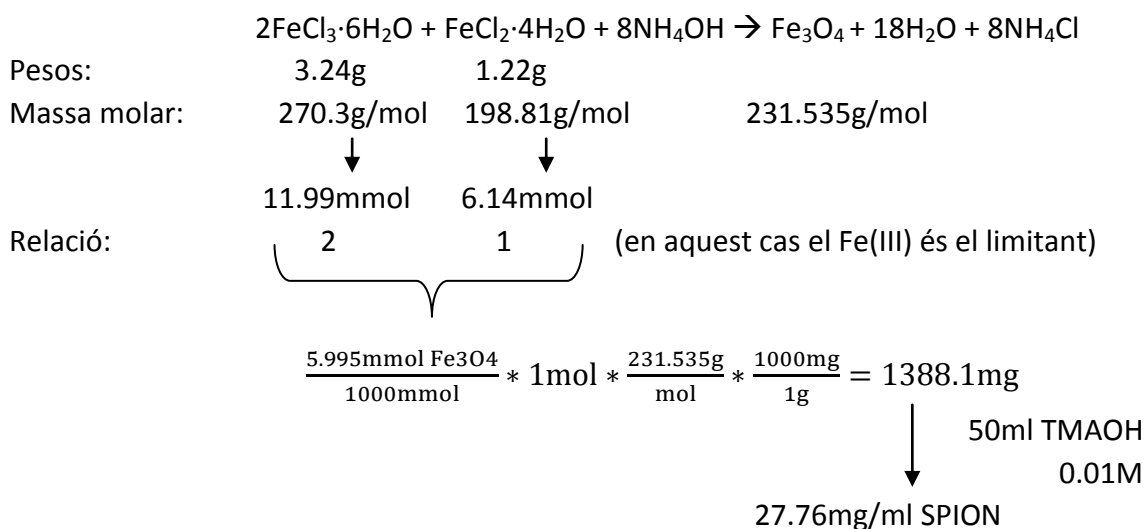
5. Després de 45 min de reacció es deixa refredar en un bany d'aigua mantenint el bombolleig de N_2 . A partir d'ara l'agitació mecànica ja no és necessària.
6. Un cop a temperatura ambient es renten les nanopartícules diverses vegades, amb aigua miliQ desoxigenada prèviament. La dissolució de NH_4OH amb les

nanopartícules en suspensió es reparteixen en tubs de plàstic de centrífuga, els qual es posen en el centrifugador durant 3 minuts a 5000 rpm per fer-les precipitar i, amb l'ajuda d'un iman, es recullen les que no hagin precipitat per no perdre mostra.

- Una vegada han estat rentades les nanopartícules, s'obté una pasta de nanopartícules que es dispersaran amb un agent dispersant que evita la seva precipitació, aquest agent és l'hidròxid de tetrametilamoni (TMAOH) a una concentració de 0.01M el qual també s'ha desoxigenat prèviament.

S'ha de fer esment que és imprescindible que tot el procés és produeixi en condicions anòxiques i que es mantingui el bombolleig de N_2 , si no es així es podria produir la oxidació del Fe(II) a Fe(III) i, per tant, no es produiria magnetita sinó un altre tipus de mineral, com la maghemita (Cornell et.al., 1996).

Per saber la concentració final de SPION es pot calcular mitjançant la reacció estequiomètrica de la síntesis, a partir de la qual es coneixerà la concentració teòrica. Aquesta concentració serà la que es tindrà en compte alhora de calcular les capacitats d'adsorció del SPION en cada cas, ja que els pesos de Fe(III) i Fe(II) que s'afegiran rondaran els 3.24g i l'1.22g, respectivament.



5.3.2. Caracterització de les nanopartícules de magnetita.

Per la caracterització de les nanopartícules de magnetita s'utilitza una tècnica anomenada microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Aquesta és una de les millors tècniques alhora de poder saber la distribució i el diàmetre de les partícules, així com l'estructura atòmica (Wigginton et.al., 2007).

Per la seva aplicació es va realitzar una dilució 1/100 a partir de la dissolució de SPION pipetejant 100μL de mostra i afegint-hi TAMOH 0.01M desoxigenat fins a 10ml. A aquesta dilució s'hi submergia una reixeta de coure durant uns segons, es deixava assecar i s'introduïa en el microscopi i, a diferents augments, es va fer una

determinació de la longitud de la partícula. Els resultats de la aplicació d'aquesta tècnica s'explicaran en l'apartat 6, resultat i discussió.

5.3.3. Estudi d'adsorció d'arsènic en discontinu.

Els estudis d'adsorció que s'han realitzat serviran per a determinar les capacitats d'adsorció del SPION i, a més, es determinaran les condicions òptimes de treball (pH i temps).

Tots els processos d'adsorció es produiran en una dissolució tampó acètic/acetat 0.2M (HAc/Ac^-), a un pH 3.6, determinat en l'estudi previ de Morillo 2009. No obstant, es tornarà a determinar ja que la dissolució base contindrà els dos elements del seu estudi i servirà per comprovar que el pH òptim de treball és el mateix. Aquests dos elements seran As(III) i As(V) a una concentració de 50ppm cadascú. Tanmateix, totes les etapes es faran per duplicat per si hi hagués qualsevol equivocació o contratemps.

Després del temps de cada experiment, es retiren les mostres i l'SPION es separa per aglomeració durant un o dos minuts amb l'ajuda d'un iman. Quan ha precipitat s'extreu el sobrenedant amb una xeringa de 10ml i es filtra a tubs d'assaig mitjançant un filtre millipore de 0,22 μm de diàmetre de porus. Aquesta filtració és necessària per treure les possibles impureses, en forma de partícula sòlida, que puguin quedar en suspensió en el sobrenedant ja que la tècnica utilitzada per l'anàlisi de les mostres, l'espectrometria de massa amb plasma d'acoblament inductiu explicat anteriorment, és molt sensible i delicat fet que qualsevol impuresa podria obstruir o malmetre l'aparell. Un cop filtrats, els tubs d'assaig es guardaran a la nevera, incloent una mostra de la dissolució inicial, per conservar les mostres fins el dia de ser analitzades.

5.3.3.1. Dependència del temps.

Es mesclen 10ml de la dissolució de As(III)/As(V) amb 2ml de SPION, uns aproximadament 50mg SPION. Aquests tubs es posaran en un agitador rotatori a uns temps establerts per determinar el temps òptim d'adsorció. Els temps de l'estudi seran en minuts: 1, 5, 10, 30, 60, 120 i 240.

5.3.3.2. Dependència del pH.

Es mesclen 10ml de la dissolució de As(III)/As(V) a diferents pHs amb 2ml de SPION. Cada mostra tindrà un pH diferent en funció de les quantitats afegides d'àcid acètic 0.2M o d'acetat sòdic 0.2M alhora de preparar el tampó acètic/acetat. La taula 5.2. mostra els pH amb els que s'ha treballat i els volums addicionats de cada espècie per un volum total de 50ml. Els pHs s'ajusten utilitzant dissolucions de HNO_3 1.0M i NaOH 1.0M.

Taula 5.2. Volums a afegir de cada espècie per elaborar el tampó a diferents pH. Valors per un volum total de 50ml. **Font:** Elaboració pròpia.

pH	NaAc 0,2M (ml)	HAc 0,2M (ml)
2.0 ¹	1.8	23.2
3.6	1.8	23.2
4.0	4.5	20.5
4.4	9.7	25.3
5.0	17.6	7.4
5.6	22.6	2.4
6.5 ²	22.6	2.4
8.0 ²	22.6	2.4
11.0 ²	22.6	2.4

¹ S'ajustarà el pH amb àcid nítric (HNO₃) 1.0M

² S'ajustarà el pH amb hidròxid sòdic (NaOH) 1.0M

5.3.3.3. Efecte de la concentració.

Es preparem diferents dissolucions a diferents concentracions (ppm): 1000, 500, 250, 100, 50, 10, 5, i 1. Aquesta etapa servirà per observar quin efecte és l'efecte de diferents nivells de concentració sobre la capacitat d'adsorció de l'SPION sobre l'arsènic i així poder determinar la màxima capacitat d'adsorció del SPION per aquest experiment.

Es mesclaran 10ml de cada dissolució amb 2ml de SPION a cada una i es col·locaran en l'agitador rotatori durant 120 minuts.

5.3.3.4. Selectivitat i efecte de la presència de cations.

Qualsevol material adsorbent té uns interferents que impedeixen que la substància d'interès sigui adsorbida amb la màxima capacitat. Per això es porta a terme aquestes dues últimes etapes en discontinu per comprovar com afecten altres ions sobre la capacitat d'adsorció del SPION sobre l'arsènic.

En el cas dels cations s'han elegit sals de nitrat coure, níquel i zinc. Per dur a terme l'adsorció es prepararan 3 tipus de dissolucions. Un dels tubs contindrà la dissolució base, el qual servirà de referència, i els altres dos contindran els cations. En un dels altres dos tubs, la relació dels cations enfront a la concentració total d'arsènic (100ppm) serà de 1:1, es a dir, tindran la mateixa molaritat, per tant la concentració de cada ió haurà de ser de 100ppm. En l'altra dissolució es doblarà la quantitat, es a dir, la relació serà de 2:1. Així, es mesclaran 10ml de cada dissolució amb 2ml de SPION i es col·locaran en l'agitador rotatori durant 120minuts.

5.3.3.5. Selectivitat i efecte de la presència de anions.

Els anions que s'estudiaran com a interferents són elements que es troben habitualment a les aigües, entre ells s'han elegit els clorurs (Cl⁻), nitrats (NO₃⁻), sulfats (SO₄²⁻) i fosfats (PO₄³⁻). Per dur a terme les adsorcions es preparen dissolucions a pH=

2, 3.6, 4, 5.6 i 8. Per a cada pH es preparen 6 dissolucions diferents: una amb dissolució inicial de As(III) i As(V); quatre amb la dissolució inicial més un dels anions; una amb la dissolució inicial més tots els anions. Les concentracions inicials dels anions seran de 0.25M cadascú. Per tant, es prepararan un total de 36 dissolucions.

Per cadascuna d'elles es mesclaran 10ml de dissolució amb 2ml de SPION i es col·locaran en l'agitador rotatori durant 120 minuts.

5.3.4. Estudi de la cinètica d'adsorció en continu.

Fins ara el material adsorbent era afegit a la dissolució d'arsènic com un fluid, a partir d'ara aquest fluid es fixarà sobre una esponja de cel·lulosa triturada per a que en les següents adsorpcions no hi hagi problemes de pèrdua d'adsorbent en les adsorpcions en continu. A més, amb la fixació es millorarà el problema de l'agregació que les nanopartícules pateixen degut a la seva petita mida i les propietats magnètiques que les caracteritzen, tot i que en el moment de la seva síntesis s'han dispersat.

5.3.4.1. Fixació de les nanopartícules sobre l'esponja de cel·lulosa.

L'esponja és un polímer sintètic de cel·lulosa i poliamida, amb grups amino terciaris que milloren la seva afinitat selectiva pel ions de metalls pesats, ja siguin aniònics o catiònics. Aquesta esponja es presenta en cubs de 1.5x1.5cm de color ataronjat que hauran de ser triturats per una millor manipulació (veure figura 5.7.). Abans de fixar l'SPION sobre l'esponja triturada és necessari un pretractament àcid per acidificar i així activar els grups amino.



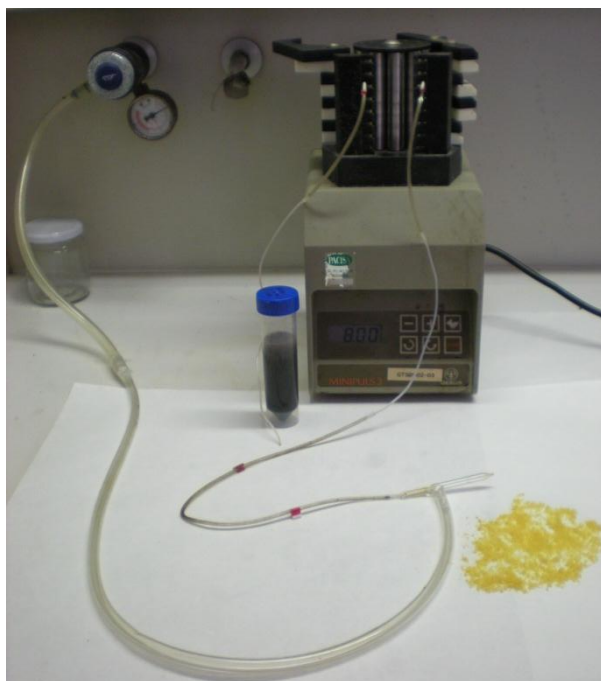
Figura 5.7. Esponja en el seu estat original i després de ser triturada. **Font:** Elaboració pròpia.

El mètode de pretractament està optimitzat per uns 4g d'esponja i, en cada pas, abans de treure l'aigua o l'àcid del tub es posa en el centrifugador durant 4 minuts a 3500 rpm per concentrar una mica l'esponja i que sigui més fàcil eliminar les dissolucions de rentat. Primer s'afegeixen 40ml d'aigua miliQ per rentar l'esponja, a continuació

s'aboquen 40ml HCl 1.0M i es deixa reaccionar en l'agitador rotatori uns 10 minuts. Després d'aquest temps, es renta l'excés d'àcid amb 40ml d'aigua miliQ varies vegades fins que el pH té un valor aproximadament de 4 el qual es va comprovant amb paper indicador, aquest pH s'aconsegueix després d'unes 4 rentades. Finalment s'afegeixen 30ml d'HCl a un pH2,5 i en aquest cas només es centrifuga durant 2 minuts, per treure l'excés d'àcid es fa una última rentada i es centrifuga. Per acabar, es va posar l'esponja en el sistema buchner+kitasatos durant una hora per assecar la mostra i per mantenir l'esponja seca fins el dia de la impregnació es va introduir dins d'un dessecador.

Per la fixació de l'SPION sobre l'esponja tractada es va utilitzar el muntatge representat en la figura 5.8. Aquest sistema consta d'un nebulitzador que ajuda a la dispersió de les nanopartícules mitjançant una corrent de N_2 a una pressió aproximada de 30psi (pressió màxima que aguanta el nebulitzador), que equivaldria a una pressió propera a les 2atm. Les nanopartícules són introduïdes dins el nebulitzador mitjançant una bomba peristàtica a una velocitat d'unes 8ml/min. Per a la nebulització es va pesar 1g d'esponja tractada, es van dipositar sobre un paper i vigilant no perdre esponja degut al flux de N_2 , es va procedir a fer diverses capes de impregnació (figura 5.9.). Un cop fixades es deixen assecar una mica a l'ambient i després són introduïdes en el dessecador fins el dia de la seva utilització.

a)



b)



Figura 5.8. Sistema utilitzat per polvoritzar l'SPION i pintar l'esponja tractada (a). Ampliació del nebulitzador (b). **Font:** Elaboració pròpia.



Figura 5.9. Esponja abans i després de fixar l'SPION. **Font:** Elaboració pròpia.

La quantitat de nanopartícules impregnades es va determinar fent un anàlisi de la quantitat de ferro mitjançant la tècnica de l'ICP-MS, però, prèviament s'ha de digerir una petita quantitat en el microones.

5.3.4.2. Caracterització de les nanopartícules sobre l'esponja de cel·lulosa.

El TEM va ser la tècnica utilitzada per la caracterització de les nanopartícules després de ser impregnades sobre l'esponja de cel·lulosa. L'esponja preparada va ser impregnada amb una resina epoxy, que un cop seca permet fer talls sense que es desfaci. La mostra es dipositada sobre un reixeta tractada amb carbó actiu per fer la mostra conductora, permetent fer observacions a diferents augments i veient la disposició i la quantitat de nanopartícules sobre la superfície de l'esponja.

5.3.4.3. Estudis d'adsorció.

Les adsorpcions en continu es realitzen en columnes 10x1cm en les quals s'hi posarà entre 2 i 3cm de llana de vidre al fons i a sobre, fins el límit de la columna, l'esponja amb les nanopartícules. El flux d'entrada de la dissolució preparada amb arsènic serà de 1ml/min induït per una bomba peristàltica. A la sortida de la columna s'ha decidit acoblar-hi una altra bomba per assegurar un flux de sortida de 1ml/min que servirà per prendre les mostres. El muntatge del sistema es pot observar en la figura 5.10.

Durant aquesta etapa hi haurà un total de 6 adsorpcions que es faran per duplicat i, per cada columna, es prepararan 2 litres de dissolució d'un tampó acètic/acetat 0.2M a pH 3.6 i a una concentració de 50ppm per cada ió d'arsènic. Les 6 adsorpcions que es duran a terme seran: 1) As(V), 2) As(II), 3) As(V) + anions, 4) As(V) + cations, 5) As(III) + anions i 6) As(III) + cations. En les 4 últimes adsorpcions les concentracions dels ions interferents seran les mateixes que les adsorpcions en discontinu 0.25M pels anions i una relació 1:1 per als cations, es a dir, una concentració de 100ppm.



Figura 5.10. En aquesta imatge es pot observar el sistema d'adsorció en columna: les dues columnes del duplicat, les dues bombes peristàltiques, les dissolucions inicials, el residu i la presa de mostres. **Font:** Elaboració pròpia.

Cada adsorció es durà a terme durant un període continu de 24 hores, per el que els temps de presa de mostra seran els següents: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 420, 1320 i 1440 minuts. Després es guardaran a la nevera per conservar les mostres fins el dia de ser analitzades.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6. Resultats i discussió.

La utilització de les tècniques analítiques abans descrites van produir les diferents dades que es tractaran en els següents apartats. Tots els resultats han estat expressants en funció de la capacitat d'adsorció d'arsènic en dissolució per part de les nanopartícules de magnetita, q_{As} en mmol As/g de SPION, definida per la següent expressió (ec 2):

$$q_{As} = \frac{(C_{i\ As} - C_{f\ As}) \cdot V_{As}}{m_{ads}} \quad (2)$$

on $C_{i\ As}$ és la concentració inicial d'arsènic en mmol/L, $C_{f\ As}$ és la concentració final després de l'adsorció en mmol/L, V_{As} és el volum d'arsènic sotmès a adsorció en L i m_{ads} és la massa de l'adsorbent en g.

6.1. Estudis d'adsorció de les nanopartícules de magnetita en discontinu.

6.1.1. Caracterització de les nanopartícules de magnetita.

El TEM és la tècnica que dona una millor resolució a l'escala que s'està treballant i, per tant, permet visualitzar les nanopartícules sintetitzades, així com la seva morfologia, grandària i composició per comprovar que és realment magnetita i no ha patit cap procés d'oxidació el que donaria un altre tipus de nanopartícules.

Com ja s'ha explicat a la introducció, la grandària condiciona les característiques de les nanopartícules i, per tant, la seva capacitat d'adsorció enfront qualsevol element. Aquest factor és vital alhora de la realització de les adsorcions, ja que hi podrien haver variacions respecte l'òptim. Per exemple, Mayo et.al. (2007) estudien les capacitats d'adsorció de diferents grandàries de nanopartícules de magnetita enfront una mateixa concentració de As(V) i As(III). En la taula 6.1. es pot veure l'efecte anteriorment descrit, partícules de 12 a 20nm aconseguixen eliminar més del 90% de l'arsènic en dissolució, per contra, partícules de 300nm eliminen menys d'un 30% d'arsènic.

Taula 6.1. Efecte de la grandària de nanopartícules de magnetita en l'eficiència de l'eliminació d'arsènic.
Font: Mayo et.al. 2007.

Partícula(nm)	As(V) o As(III)	Concentració inicial As(µg/L)	Concentració residual As(µg/L)	% d'eliminació
12	As(III)	500	3.9	99.2
20	As(III)	500	46.3	90.9
300	As(III)	500	375.0	24.9
12	As(V)	500	7.8	98.4
20	As(V)	500	17.2	96.5
300	As(V)	500	356.4	29.2

Els resultats obtinguts de la grandària de les nanopartícules a partir de la síntesis descrita en la part experimental, dona com a resultat un diàmetre entre 6 i 13nm. A més, amb el TEM, s'ha pogut observar l'agregació que pateixen quan es troben en dissolució, ja que no es disposen homogèniament, sinó formant agregats. A partir d'aquestes imatges també s'ha pogut comprovar com la morfologia predominant és la esfèrica (figura 6.1.).

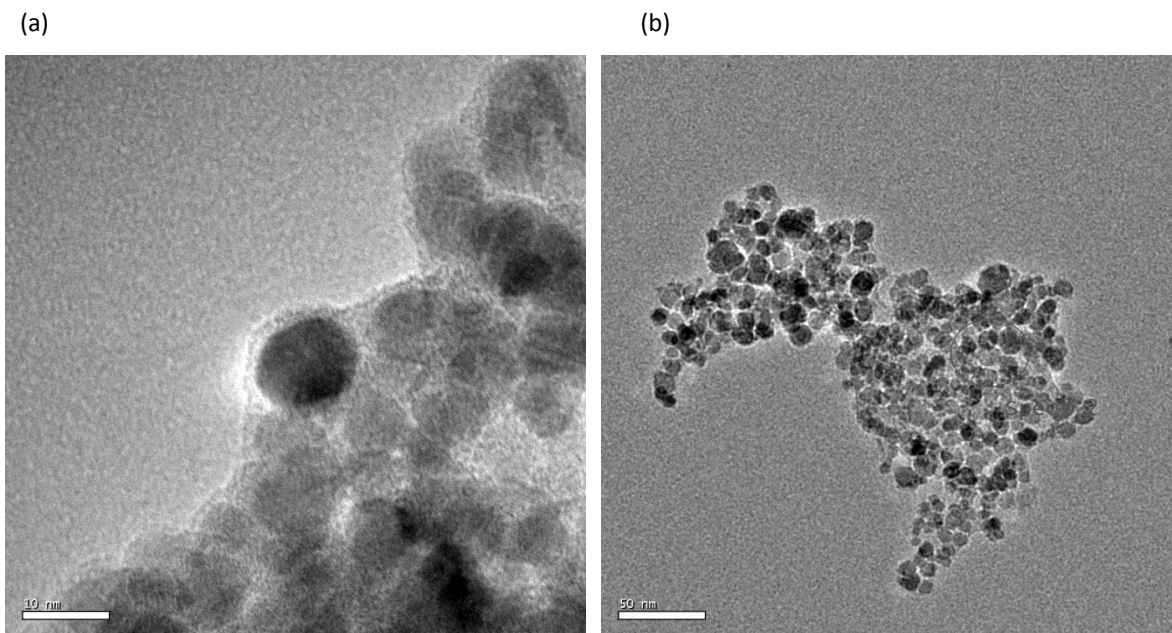


Figura 6.1. Imatges preses amb el microscopi electrònic de transmissió. (a) Imatge en alta resolució de la grandària aproximada de les nanopartícules. L'escala representa 10nm. (b) Agregació de les nanopartícules. L'escala representa 50nm. **Font:** Imatges del TEM del servei de microscopia electrònica de la UAB.

6.1.2. Temps.

La figura 6.2. mostra les capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del temps del conjunt dels dos ions d'arsènic. En aquest gràfic s'observa com als 60min d'iniciar l'adsorció s'arriba a un màxim, a partir del qual ja es pot considerar que s'ha adquirit la màxima capacitat d'adsorció per un pH de 3,6. Per aquest temps la capacitat d'adsorció observada és de 0,155 mmol As / g SPION.

No obstant, es evident que com més temps es deixi que es produeixi l'adsorció aquesta capacitat no augmentarà significativament, tal i com es veu en la mostra de 240min. Tot i això, es va decidir que el temps de contacte per a les següents etapes d'adsorció entre la dissolució d'arsènic i les nanopartícules de magnetita s'elevés a 120min, ja que d'aquesta manera s'asseguraria la màxima adsorció.

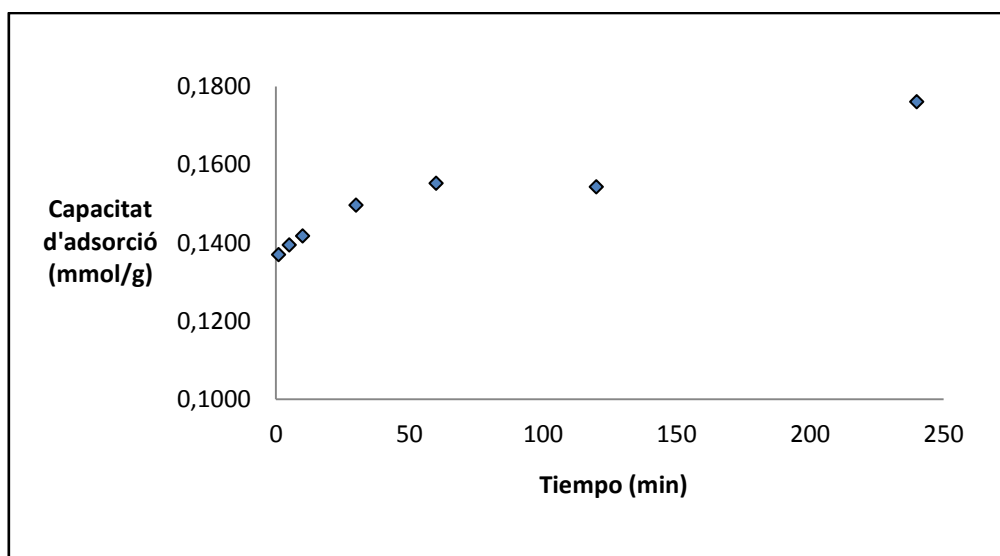


Figura 6.2. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del temps per una dissolució d'arsènic de 100ppm. **Font:** elaboració pròpia.

Per refermar l'observació anterior la taula 6.2. conté els percentatges d'eliminació per cada temps de contacte. Tal i com es pot veure, als 120min de contacte l'eliminació s'estanca i per tant als 60min ja es pot considerar que s'ha arribat a la màxima capacitat d'adsorció. Pel que fa a l'augment en l'eliminació als 240min, es degut a l'augment en els temps de contacte o en algun petit error en la metodologia que ha fet que el percentatge d'eliminació sigui de 10 punts més. Tot i això es considera que als 120min l'adsorció ja esta estabilitzada.

Taula 6.2. Concentracions i percentatges eliminats d'arsènic per SPION. **Font:** elaboració pròpia.

Mostra (ppm)	Temps (min)	C_i real (ppm)	C_f (ppm)	$C_i - C_f$ (ppm)	% d'eliminació
100ppm	0	86,51	86,51	0,00	0,00
100ppm	1	86,51	29,51	57,00	65,88
100ppm	5	86,51	28,48	58,03	67,08
100ppm	10	86,51	27,53	58,98	68,18
100ppm	30	86,51	24,25	62,26	71,97
100ppm	60	86,51	21,93	64,59	74,65
100ppm	120	86,51	22,31	64,21	74,21
100ppm	240	86,51	13,26	73,26	84,68

Morillo (2009) va observar resultats similars pel que fa al temps, obtenint el seu màxim als 60min després d'iniciar l'adsorció. En aquest cas no es poden comparar els valors de les capacitats d'adsorció ja que les concentracions de les dissolucions inicials no són comparables, en el present estudi les concentracions inicials ronden els 100ppm i en l'estudi de Morillo (2009) les concentracions ronden els 250ppm.

6.1.3. pH.

Els resultats d'aquesta etapa es mostren en la figura 6.3., el la qual es pot veure les capacitats d'adsorció en un rang de pH de 2,0 a 11,0. En aquest gràfic s'observa unes capacitats d'adsorció elevades entre els pHs de 3,6 i 5,6 amb unes capacitats que es situen al voltant del 0,135 mmol As / g SPION, exceptuant el pH de 4,0 que, després de l'anàlisi de les mostres, es va observar una concentració d'arsènic més elevada que la del pHs adjacents i, per tant, aquesta capacitat més alta podria ser degut a que la concentració era més gran, de 101,87ppm contra 89,01 i 88,37ppm.

El fet que les màximes capacitats d'adsorció es donin a pHs àcids i que es produeixi un gran descens quan es sobrepassa el pH 7,0, es conseqüència de les propietats àcides de l'As(V), amb un $pK_a=2,2$, que implica una major proporció de espècies desprotonades i, per tant, la variació a la baixa que s'observa de la capacitat d'adsorció amb el pH es degut a la competitivitat de l'ió OH^- amb les propietats àcides de l'arsenat pel ions Fe (III) del SPION. Pel que fa a l'As(III), una espècie amb propietats no tant àcides, amb un $pK_a=9,2$, es podria afirmar que la seva dependència amb el pH no es tan significativa com per l'As(V).

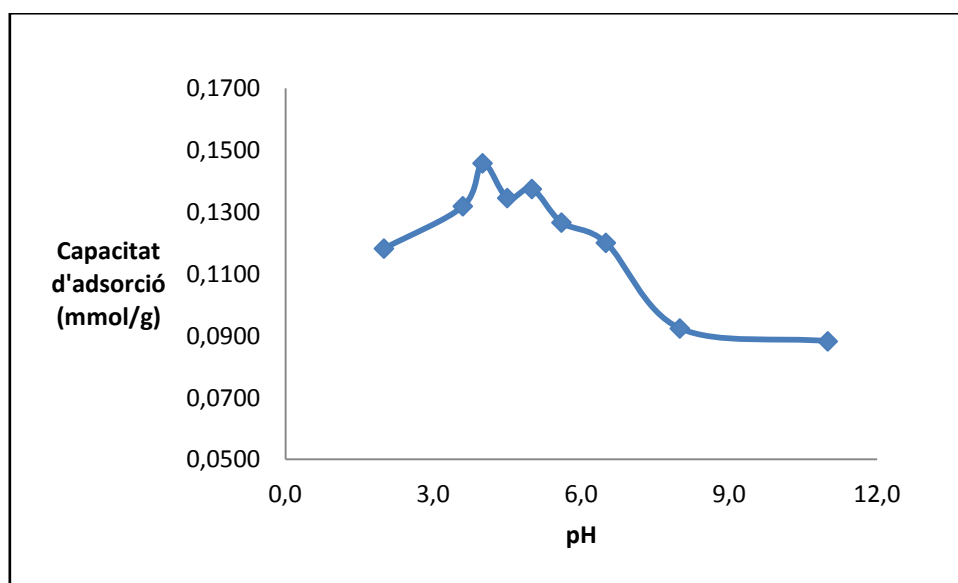


Figura 6.3. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de pH per una dissolució d'arsènic de 100ppm.

Font: elaboració pròpia.

Tots aquests resultats concorden amb les observacions obtingudes per Morillo (2009) i, de la mateixa manera que amb el temps, les concentracions no són comparables.

6.1.4. Efecte de la concentració.

Els la tendència de les capacitats d'adsorció en funció d'un rang de concentracions es poden veure en la figura 6.4. Tal i com es pot observar, les capacitats d'adsorció augmenten a mesura que la concentració es fa més gran, fins que, a partir dels 500ppm les capacitats s'estabilitzen.

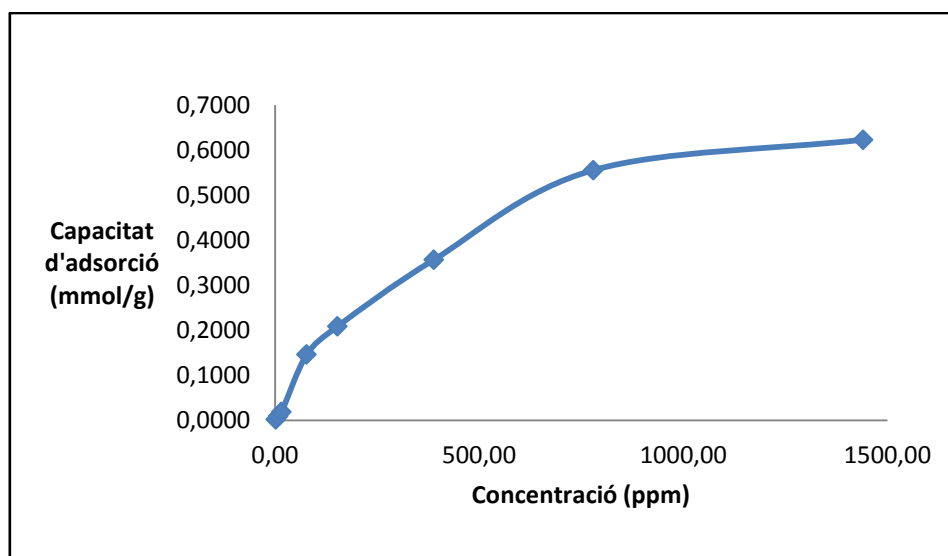


Figura 6.4. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de diferents graus de concentració d'una dissolució d'arsenic. **Font:** elaboració pròpia.

Però, observant els valors dels percentatges d'eliminació de la taula 6.3., l'efectivitat en l'eliminació d'arsenic és manté alta per concentracions inferiors a 250ppm i, a partir d'aquesta concentració inclosa l'efectivitat disminueix considerablement tot i que les capacitats d'adsorció es mantenen elevades. Aquest fet pot ser conseqüència de que una concentració massa elevada pot col·lapsar la superfície efectiva d'adsorció més ràpidament que a concentracions menors i no reduir suficientment l'arsenic com per arribar a nivells acceptables. Tot i això, per concentracions superiors a 250ppm es podria augmentar el temps de contacte per augmentar les probabilitats d'adsorció i, per tant, es comprovaria que l'SPION no esta col·lapsat i la seva capacitat d'adsorció és més elevada que els resultats obtinguts.

Taula 6.3. Concentracions, capacitats d'adsorció i percentatges eliminats d'arsenic per l'SPION. **Font:** elaboració pròpia.

Concentració (ppm)	C_i real (ppm)	C_f (ppm)	$C_i - C_f$ (ppm)	q (mmol/g)	% d'eliminació
1	1,64	0,72	0,92	0,0022	56,09
5	7,75	3,74	4,01	0,0096	51,70
10	15,39	7,48	7,90	0,0190	51,37
50	76,85	15,90	60,95	0,1465	79,31
100	152,62	65,68	86,95	0,2090	56,97
250	388,91	240,47	148,44	0,3569	38,17
500	779,80	548,65	231,14	0,5557	29,64
1000	1441,01	1181,80	259,21	0,6232	17,99

Pel que fa als resultats obtinguts per Morillo (2009), en aquest cas només es comparables els valors de les capacitats d'adsorció de 250ppm, ja que aquesta és la concentració que va utilitzar en el seu estudi. Les seves capacitats d'adsorció observades als 60min d'haver iniciat l'adsorció van ser de 0,91 mmol As(V) / g SPION i

de 0,43 mmol As(III) / g SPION. En el present estudi la concentració de 250ppm fa referència a una dissolució conjunta de As(III) i As(V), el qual dóna una capacitat d'adsorció de 0,36 mmol As / g SPION. Aquesta diferència de capacitats pot ser deguda a competències entre els dos ions pels enllaços d'adsorció de l'SPION. La capacitat de l'As(V) s'ha vist reduïda considerablement en presència de l'As(III), però les conseqüències de la barreja dels dos ions no han estat les mateixes per l'As(III) ja que la variació ha estat petita.

6.1.5. Selectivitat per la presència de cations.

Les dues següents figures mostren els resultats obtinguts en l'anàlisi de les capacitats d'adsorció de l'SPION per dos concentracions diferents de cations en relació a una concentració inicial de 100ppm d'una barreja de As(III) i As(V). A més d'aquestes dues adsorcions es va realitzar una adsorció inicial d'arsènic sense cap tipus de possible interferent catiònic, el resultat del qual va donar una capacitat semblant als valors de les primeres etapes d'adsorció de 0,132 mmol As / g SPION.

En la figura 6.5. es mostra la relació 1:1, per cada mol d'arsènic hi ha aproximadament 1 mol de cations. La capacitat d'adsorció de l'arsènic es aquest cas és de 0,133 mmol As / g SPION, per tant és pot afirmar que aquests cations, tot i tenir una certa adsorció, no tenen cap tipus d'afectació a la capacitat d'adsorció de l'arsènic per l'SPION quan tots ells tenen una concentració semblant.

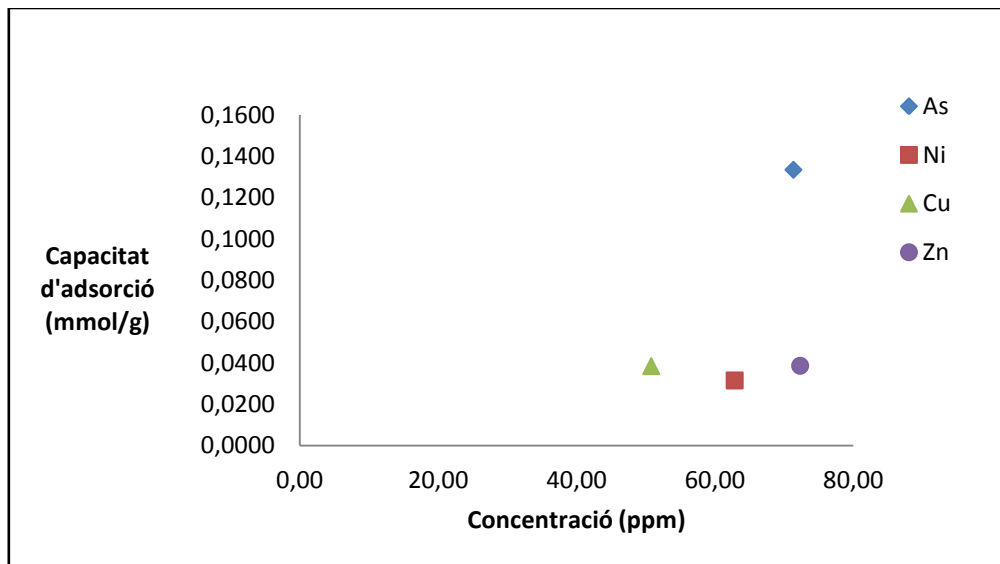


Figura 6.5. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de la concentració per una relació de 1:1 entre diferents cations i l'arsènic en dissolució. **Font:** elaboració pròpia.

Pel que fa a la relació 1:2, veure figura 6.6., per cada mol d'arsènic hi ha aproximadament 2 mols de cadascun dels demés cations. En aquest cas la capacitat d'adsorció de l'arsènic ha disminuït una mica fins a situar-se als 0,128 mmol As / g SPION. Tot i aquesta certa disminució, es podria afirmar que a aquesta concentració de

cations, tot i també ser adsorbits, tampoc té cap tipus d'afectació a la capacitat d'adsorció de l'arsènic per l'SPION.

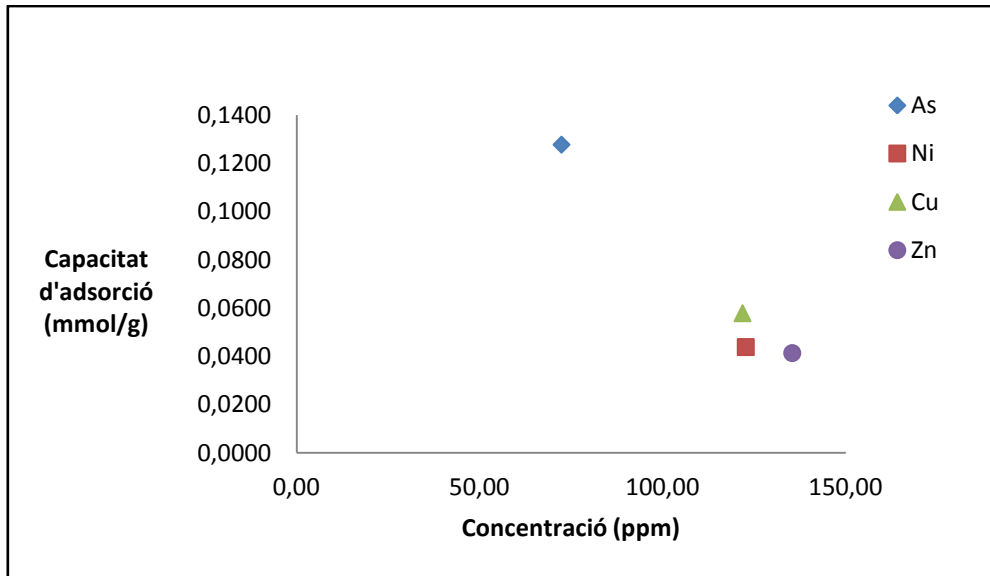


Figura 6.6. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de la concentració per una relació de 1:2 entre diferents cations i l'arsènic en dissolució. **Font:** elaboració pròpia.

6.1.6. Selectivitat per la presència d'anions.

En la figura 6.7. es mostra el comportament de les capacitats d'adsorció de l'SPION en funció de diferents valors de pH per observar la seva variació quan l'arsènic es troba en presència de diferents tipus d'anions, per separat o junts, en dissolució aquosa. De la mateixa manera que en l'etapa de l'estudi del comportament en funció del pH, els màxims de les capacitats d'adsorció es donen entre els pHs 3,6 i 5,6, independentment de l'anió. No obstant, en aquest cas el pH òptim de l'experiment estaria situat entre el pH 4 i 5,6, un pH no tan àcid com el de la primera etapa.

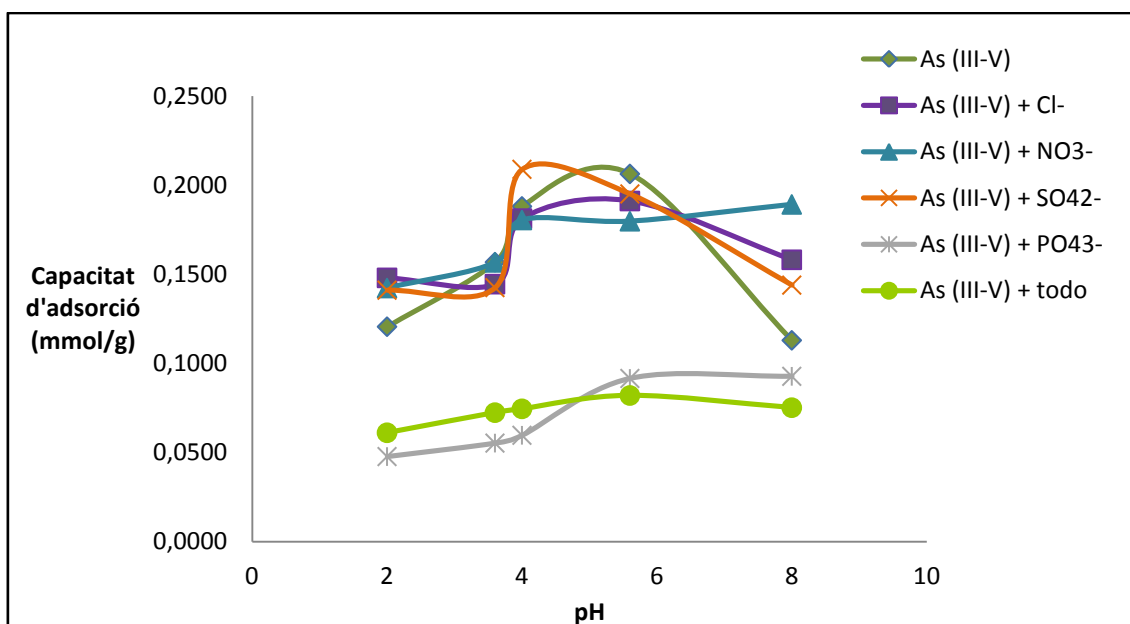


Figura 6.7. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del pH per diferents combinacions d'anions en una dissolució d'arsènic. **Font:** elaboració pròpia.

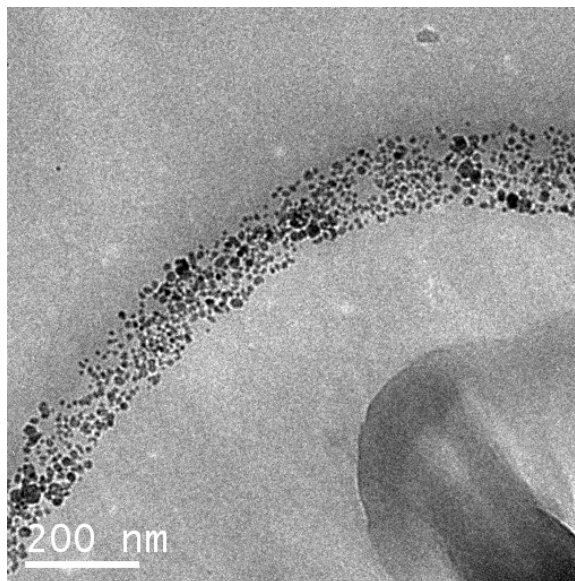
Les interferències anióniques no causen cap tipus d'alteració enfront la capacitat d'adsorció de l'SPION per l'arsènic, a excepció dels fosfats (PO_4^{3-}). En aquest cas l'adsorció es redueix considerablement i quan tots els anions es troben junts en dissolució es pot afirmar que la davallada en la capacitat d'adsorció es deu única i exclusivament als fosfats, ja que el comportament de les dues tendències es similar.

6.2. Estudis d'adsorció de les nanopartícules de magnetita en continu.

6.2.1. Caracterització de les nanopartícules de magnetita suportades en esponja.

El pas de nebulitzar les nanopartícules sobre una pols d'esponja de cel·lulosa ajudarà a dispersar les agregacions de l'adsorbent. Per això s'utilitza el TEM, ja que com s'ha dit en l'anterior apartat de caracterització, és la tècnica que dona una resolució prou bona que permetrà saber si aquesta modificació aconsegueix dispersar suficientment les agregacions de nanopartícules com per fer augmentar la capacitat d'adsorció considerablement.

Figura 6.8. Imatge presa amb el microscopi electrònic de transmissió. La part central de la imatge són les nanopartícules més disperses suportades sobre l'esponja. L'escala representa 200nm. **Font:** Imatges del TEM del servei de microscòpia electrònica de la UAB.



En aquesta imatge, figura 6.8., s'observa una millor diferenciació de les nanopartícules i una distribució més uniforme que no en el cas del ferrofluid (veure figura 6.1. (b)). Aquesta menor agregació proporcionarà una major àrea superficial específica que permetrà augmentar els punts d'adsorció d'arsènic, això tindrà com a conseqüència un augment de la capacitat d'adsorció.

Uns 100mg de mostra es van digerir per determinar la quantitat d'SPION impregnada en l'esponja. Després de l'anàlisi a l'ICP-MS de la mostra digerida es va obtenir la quantitat de Fe continguda en els 100mg de mostra, després de la conversió pertinent es va obtenir una concentració de SPION en l'esponja de 38,22mg SPION/g. Quan es duen a terme les adsorcions, l'esponja introduïda en cada columna, un 0,630g, el que es tradueix en uns 24,08mg SPION per cada columna i és la quantitat d'SPION que s'utilitzarà en els càlculs de les capacitats d'adsorció de cadascun dels experiments.

6.2.2. Cinètica d'adsorció de As(III) i As(V).

En el gràfic de la figura 6.9. es mostren els resultats obtinguts de les capacitats d'adsorció de l'SPION pels dos ions d'arsènic objecte d'estudi en aquest projecte. Els resultats han estat graficats en funció del "bed volume" (BV) que és serveix per normalitzar els resultats i és defineix com el volum introduït en cada moment entre el volum de la columna.

Per l'As (III) s'observa una capacitat d'adsorció mes o menys constant al llarg de tota l'adsorció, arribant a una capacitat al voltant de 0,500 mmol As(III) / g SPION a partir dels 300min, o el que és el mateix 5h. Per contra, la capacitat d'adsorció de l'As(V) és molt més elevada que per l'As(III) i va augmentant a mesura que augmenta el "bed volume" fins arribar a un màxim de 2,994 mmol As(III) / g SPION després de 180min. Després d'això la capacitat d'adsorció disminueix considerablement fins a adquirir valors negatius en les dues rèpliques realitzades. Aquest fet es pot deure a que arriba un moment que l'SPION deixa anar els ions d'arsènic ja que algunes de les concentracions analitzades amb l'ICP-MS, en aquesta davallada doblen a l'inicial.

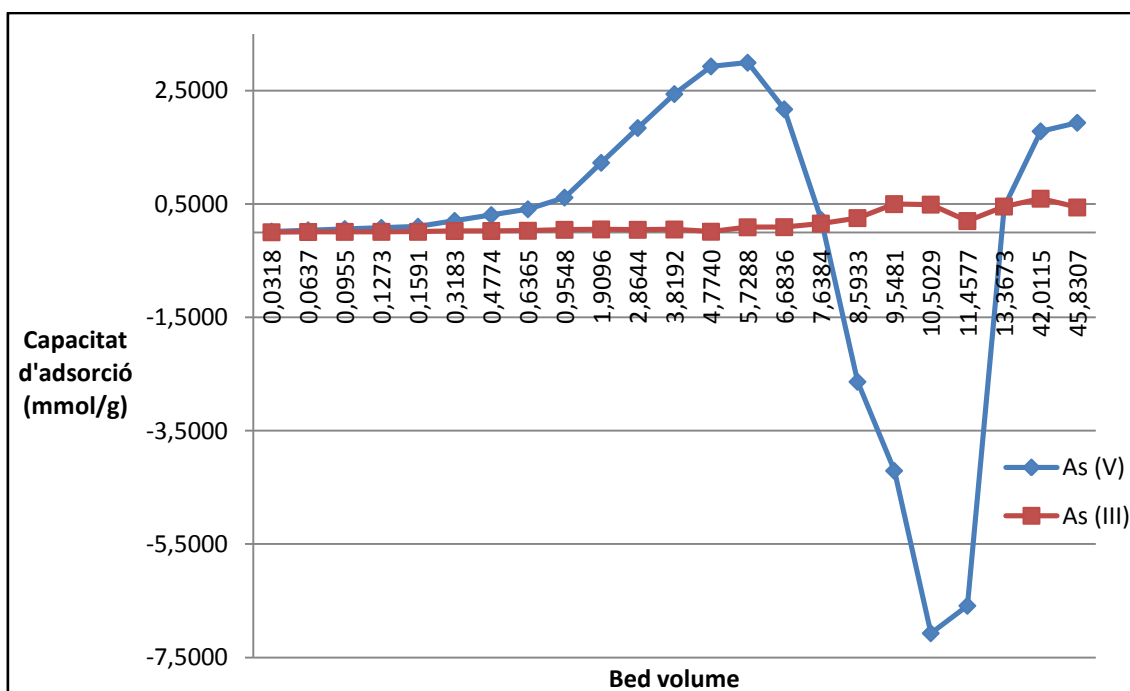


Figura 6.9. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(V) i As(III) cadascun. **Font.** Elaboració pròpia.

6.2.3. Cinètica d'adsorció en presència d'interferents aniònics.

Com s'ha confirmat en les adsorpcions en discontinu, l'anió que provocava un major efecte en la capacitat d'adsorció de l'SPION és el fosfat. En la figura 6.10. s'observa molt poca adsorció tant del As(III) com del As(V) provocat per la presència d'aquest ió en la dissolució. De la mateixa manera, en els dos casos hi ha irregularitats en les diferents capacitats d'adsorció sense tenir una causa clara i justificada a partir dels 30min després d'haver iniciat la adsorció. Aquest comportament es considera que no s'hauria d'haver produït, tenint en compte que la dissolució sempre és la mateixa i no hi ha cap raó per pensar que hi puguin haver variacions.

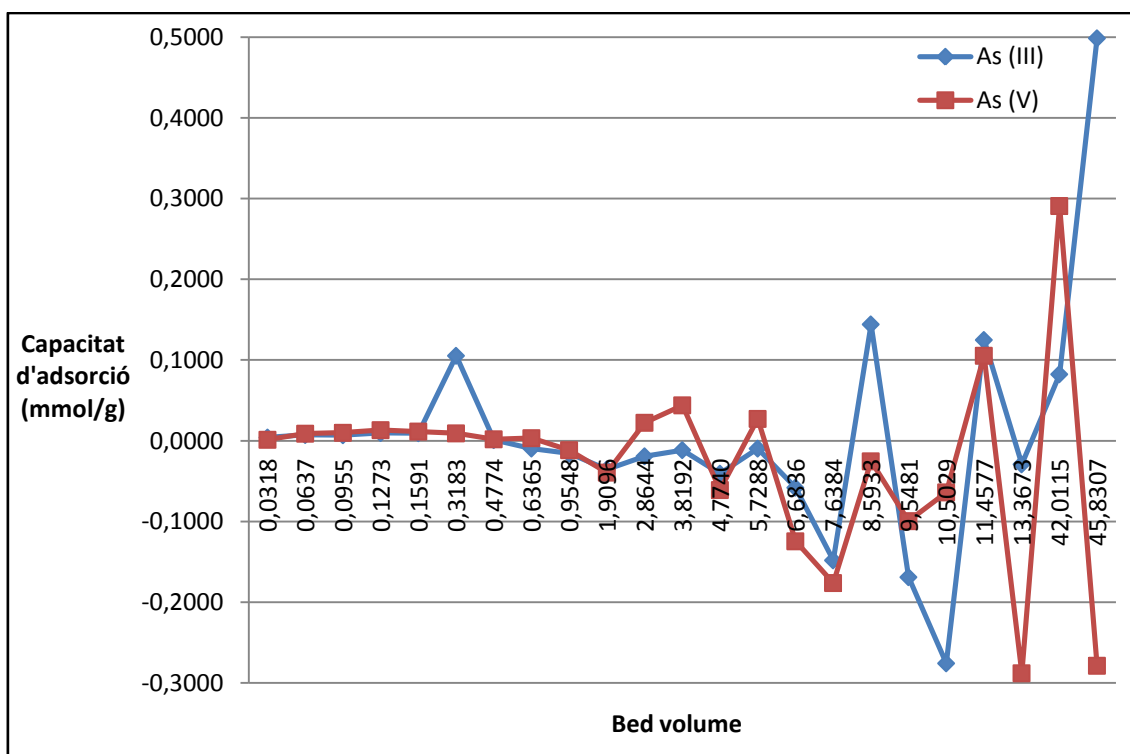


Figura 6.10. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de AS(V) i AS(III) més una concentració de 0,25M de cada anió per cada ió d'arsènic. **Font.** Elaboració pròpia.

6.2.4. Cinètica d'adsorció en presència d'interferents catònics.

En el cas dels cations, el comportament enfront l'adsorció en discontinu és diferent. En aquell cas les capacitats d'adsorció es mantenen constants per les dues concentracions, per la barreja dels dos ions i no patien una variació significativa respecte a la capacitat inicial observada. En aquesta adsorció, tant l'As(III) com l'As(V), no són pràcticament adsorbits (veure figura 6.11. i 6.12.) i la capacitat d'adsorció que els correspon és molt baixa comparada amb la de l'adsorció en discontinu.

En aquesta última etapa el coure és el que pateix una adsorció més important, en els dos casos el comportament és el mateix. Per l'As(III) el coure arriba a una capacitat d'adsorció màxima de 5,932 mmol Cu / g SPION després de unes 7 hores d'haver iniciat l'adsorció, mantenint-se més o menys estable des de l'hora 4, i disminuint a partir de llavors, ja que augmenta la concentració en la dissolució de sortida pel fet que no s'adsorbeixi tant, fins arribar al final de l'adsorció.

En l'adsorció de l'As(V), el coure no obté una capacitat tant elevada però s'hi queda a prop obtenint un valor màxim de 5,014 mmol Cu / g SPION després de 3,5 hores i, de la mateixa manera que per l'As(III), es manté més o menys estable fins la 7a hora, a partir de la qual la seva adsorció disminueix.

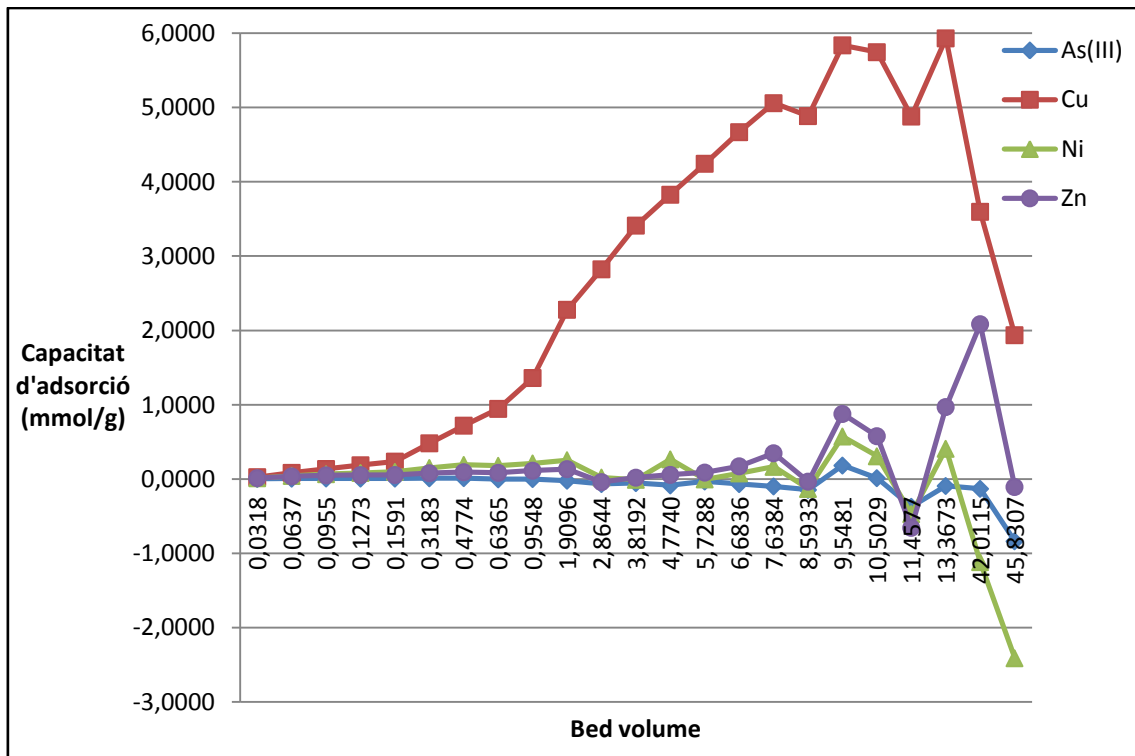


Figura 6.11. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(III) més una relació de concentració de 1:1 per cada catió. **Font.** Elaboració pròpia.

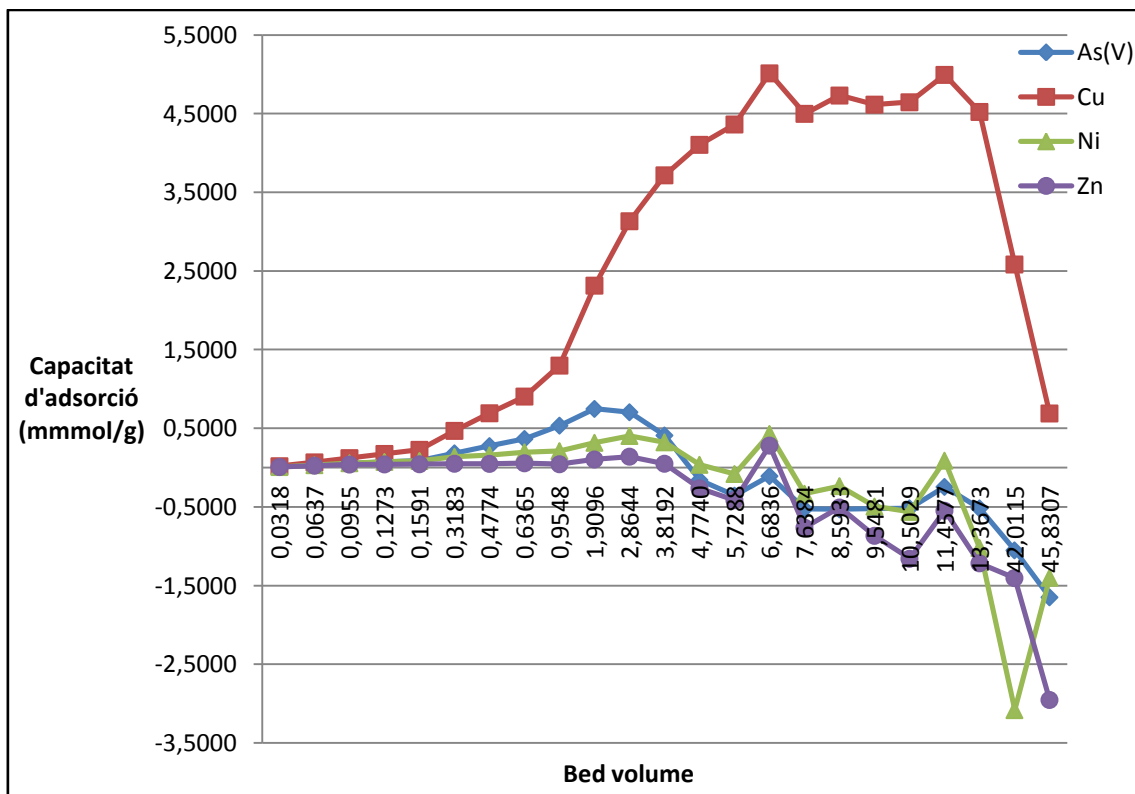


Figura 6.12. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(V) més una relació de concentració de 1:1 per cada catió. **Font.** Elaboració pròpia.

7. CONCLUSIONS

7. Conclusions.

Dels resultats obtinguts en el present estudi i exposats en l'apartat 6 d'aquesta memòria, se'n poden extreure les següents conclusions:

1. La utilització de SPION per l'adsorció de mescles d'As(III) i As(V) en concentracions semblants, revela l'adsorció de tots dos ions el que produeix una capacitat d'adsorció individual inferior a la obtinguda quan es troben sols. L'As(V) pateix una davallada més important que l'As(III) quan es compara aquest estudi amb els resultats obtinguts per Morillo (2009).
2. Les condicions òptimes de treball que s'han estudiat determinen que la capacitat d'adsorció de l'SPION per la barreja d'aquests dos ions quan l'adsorció és en continu es troba, als 60min i a un pH de 3,6, el que segueix els resultats prèviament aconseguits per Morillo (2009).
3. Els percentatges d'eliminació més grans es troben per sobre del 50% quan les concentracions són inferiors als 100ppm, donat la saturació de la capacitat d'adsorció del material emprat.
4. Dels ions més comuns que hi ha en una aigua natural, el que provoca una disminució més significativa en la capacitat d'adsorció és l'ió fosfat (PO_4^{3-}) per la seva competitivitat química amb els ions d'arsènic estudiats. Pel que fa als cations, no hi ha una influència significativa sobre la capacitat d'adsorció del SPION pels ions d'arsènic.
5. Quan les adsorcions es fan en continu, l'eliminació d'arsènic augmenta considerablement degut a que s'aconsegueix eliminar l'agregació que pateixen les nanopartícules de magnetita, després de ser nebulitzades sobre l'esponja de cel·lulosa i, per tant s'augmenta l'efectivitat en l'eliminació.
6. L'adsorció d'As(III) i As(V) mitjançant les nanopartícules suportades sobre esponja és molt més efectiva per l'As(V) que per l'As (III) eliminant més del 90%, tot i que les capacitats d'adsorció són baixes. Això es deu al fet que hi ha molts més centres actius que aconseguixen adsorbir els ions. L'As(III) té molt menys afinitat i la seva eliminació és molt baixa.
7. Les interferències aniòniques estan produïdes, de la mateixa manera que en l'etapa discontinua, per l'ió fosfat ja que a d'adsorció, per qualsevol dels dos ions d'arsènic, és molt baixa i produeix moltes alteracions a mesura que passa el temps de l'adsorció.
8. Les interferències catiòniques, no significatives en l'etapa discontinua, en aquesta adsorció en columna l'eliminació del coure de la dissolució és molt més efectiva que l'eliminació de qualsevol dels dos ions d'arsènic i, per tant les capacitats d'adsorció són més elevades.

8. FUTURES LÍNIES D'ACTUACIÓ

8. Futures línies d'actuació.

Com ja s'ha dir diverses vegades al llarg d'aquest document, la utilització de les nanopartícules de magnetita és un mètode que es troba encara en fase experimental, pel que són necessaris esforços addicionals d'investigació per a que es converteixi en una tècnica útil per utilitzar-la en les plantes de tractament d'aigües, com per la neteja d'aqüífers contaminats.

Algunes futures línies d'actuació encaminades a seguir aquest projecte es podrien centrar en:

1. Estudiar la desorció de les nanopartícules suportades sobre esponja per recuperar el material i tornar a utilitzar-lo.
2. L'estudi de la part discontinua, s'ha centrat en calcular les capacitats d'adsorció per una dissolució conjunta de As(III) i As(V). Seria necessari implementar una tècnica per distingir entre els dos ions. Per això, una possibilitat seria acoblar un HPLC (High Performance Liquid Chromatography), que serviria per separar els dos ions, a un espectròmetre de masses i així poder quantificar la contribució de cada ió a l'adsorció d'arsènic observada.
3. En l'estudi d'adsorció en continu, s'hauria de fer el mateix pas que en l'adsorció en discontinu i estudiar com afecta a la capacitat d'adsorció la presència de tots dos ions d'arsènic en una mateixa dissolució.

ANNEX